

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÁ



DIPLOMOVÁ PRÁCA

2004

DANIELA RUŽBARSKÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilná

Odbor 31 – 12 – 8

Technológia textilu a odevníctva

Zameranie: Textilné materiálové inžinierstvo

Katedra textilných materiálov

POVRCHOVÉ ÚPRAVY UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN
SURFACE TREATMENT OF CARBON FIBRES

Daniela Ružbarská

KTM – 419

Vedúci diplomovej práce: Ing. Jan Grégr

Rozsah práce:

Počet strán textu: 63

Počet obrázkov: 33

Počet tabuliek: 7

Počet grafov: 1

Počet príloh: 4

V Liberci dňa: 12.5.2004

ANOTÁCIA

POVRCHOVÉ ÚPRAVY UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN

Táto diplomová práca sa zaoberá štúdiom povrchových úprav uhlíkových vlákien.

V experimente bolo použitých niekoľko druhov uhlíkových vlákien. Niektoré z nich už boli povrchovo upravené. Na ostatných vláknach boli prevedené povrchové úpravy plus čistenie vlákien. Bola študovaná zmáčavosť povrchu materiálov kvapalinami, ktorými boli glycerín, formamid a ethylénglykol. Zmena pevnosti bola hodnotená na základe slučkového testu. Povrchy pôvodných aj povrchovo upravených uhlíkových vlákien boli hodnotené pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie. Boli spracované údaje pre kritickú povrchovú energiu. V poslednej časti práce je zhodnotenie a diskusia prevedeného experimentu. Na záver sú spracované výsledky meraní a prílohy.

ANNOTATION

SURFACE TREATMENT OF CARBON FIBRES

This diploma thesis concerns on study surface treatment of carbon fibres.

In the experiment were used several types of carbon fibres. Some of them had already surface treatment. The other fibres were surface treatment and cleaned. Surface wettability of materials was studied by using model liquids - glycerine, formamide and ethyleneglycol. Change of strength was evaluated by the base of loop test. Surfaces of original and surface treatment carbon fibres were evaluated by scanning electron microscopy. Data for surface critical energy were evaluated. In the last part of work is evaluation and discussion of the experiment. Finally, the measurement results are processed and there are also supplements.

Prehlásenie:

Miestoprísazne prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne s použitím uvedenej literatúry.

V Liberci dňa: 12.5.2004

.....

Daniela Ružbarská

Pod'akovanie:

Týmto by som chcela poďakovať vedúcemu diplomovej práce pánu Ing. Jiřímu Grégrovi za cenné rady, pripomienky a odbornú pomoc pri spracovaní diplomovej práce. Tiež by som chcela poďakovať pani Ing. Jane Grabmüllerovej a pani Ing. Jitke Novákovej za pomoc pri riešení experimentálnych problémov.

Chcela by som poďakovať aj svojim rodičom, vďaka ktorým mi bolo umožnené štúdium na tejto škole.

POUŽITÉ VELIČINY

γ_L	[Nm ⁻¹]	povrchové napätie kvapalnej fáze
l	[m]	dĺžka
W	[Nm ⁻¹]	povrchová energia
Θ	[°]	kontaktný uhol
γ_{SL}	[Nm ⁻¹]	povrchové napätie na rozhraní pevnej a kvapalnej fáze
γ_{SV}	[Nm ⁻¹]	povrchové napätie na rozhraní pevnej a plynnej fáze
γ_{LV}	[Nm ⁻¹]	povrchové napätie na rozhraní kvapalnej a plynnej fáze
F	[N]	sila
σ	[GPa]	pevnosť monofilu v slučke
E	[GPa]	modul pružnosti
d	[mm]	priemer vlákna
L	[mm]	výška slučky vlákna
D	[mm]	kritický priemer slučky
ε	[%]	ťažnosť (deformácia do pretrhu)
γ_s	[Nm ⁻¹]	povrchové napätie pevnej fáze
γ_c	[Nm ⁻¹]	kritické povrchové napätie

POUŽITÉ SYMBOLY

REM	rastrovací elektrónový mikroskop
OA	obrazová analýza
kompozit C/C	kompozit uhlík-uhlík

OBSAH

1	ÚVOD	10
2	TEORETICKÁ ČASŤ	11
2.1	CHARAKTERISTIKA UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN	11
2.1.1	Jedinečný materiál	11
2.1.2	Materiál starý, ale predsa moderný	12
2.1.3	História uhlíkových vlákien	12
2.1.4	Základné vlastnosti uhlíkových vlákien	13
2.2	POVRCHOVÉ VLASTNOSTI UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN	14
2.2.1	Rozmery vlákien	14
2.2.2	Tvary prierezu uhlíkových vlákien	14
2.2.3	Geometrický povrch uhlíkových vlákien	15
2.2.4	Merný povrch uhlíkových vlákien	15
2.2.5	Mikropórovitosť uhlíkových vlákien	16
2.2.6	Štruktúra povrchu	16
2.2.7	Zastúpenie atómov prvkov na povrchu uhlíkových vlákien	16
2.2.8	Funkčné skupiny na povrchu uhlíkových vlákien	17
2.2.9	Fyzikálne – chemické charakteristiky povrchu vlákien	18
2.3	ADHÉZIA	18
2.3.1	Povrchové napätie	18
2.3.2	Zmäčavosť	19
2.3.3	Adhézia medzi vláknom a pojivom	20
2.3.4	Povrchové úpravy uhlíkových vlákien	21
2.4	POUŽITIE UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN	21
2.4.1	Dôležitá úloha uhlíka	21
2.4.2	Najrozšírenejšie uplatnenie uhlíkových materiálov	22
2.4.3	Oblasti použitia uhlíkových vlákien a ich kompozitov	23
2.5	VÝROBA UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN	24
2.5.1	Čo je to uhlíkové vlákno	24

2.5.2	Prekurzory pre uhlíkové vlákna.....	24
2.5.3	Príprava uhlíkových vlákien.....	25
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	29
3.1	FORMULÁCIA PROBLÉMU.....	29
3.2	CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH VLÁKIEN.....	29
3.3	POSTUPY POVRCHOVÝCH ÚPRAV.....	30
3.3.1	Odstránenie lubrikácie.....	30
3.3.2	Elektrolytická oxidácia.....	31
3.3.3	Elektrolytická polymerácia.....	31
3.4	POUŽITÉ PRÍSTROJE.....	32
3.4.1	Obrazový analyzátor LUCIA G.....	32
3.4.2	Rastrovací elektrónový mikroskop Vega.....	34
3.4.3	Lanameter MP3.....	36
3.5	ZOZNAM VZORKOV PRI MERANÍ.....	37
4	VÝSLEDKY A DISKUSIE.....	38
4.1	VZHLAD POVRCHU UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN.....	39
4.2	PEVNOSŤ VLÁKIEN PO POVRCHOVÝCH ÚPRAVÁCH.....	43
4.3	ZMENA ZMÁČAVOSTI UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN.....	47
4.4	URČENIE POVRCHOVEJ ENERGIE.....	48
4.4.1	Neumanova metóda.....	48
4.4.2	Girifalcova a Goodova metóda.....	49
4.4.3	Wuova metóda.....	49
4.5	ENERGETIKA POVRCHU.....	50
4.6	SÚHRNÉ ZÁVERY Z POZOROVANÝCH JAVOV.....	56
5	ZÁVER.....	58
6	LITERATÚRA.....	60
7	ZOZNAM PRÍLOH.....	63

1 ÚVOD

V súčasnej dobe môžeme sledovať rýchly rozvoj vedných disciplín. Materiálové inžinierstvo je jedným z odborov, ktoré patria medzi rozhodujúce pre ďalší rozvoj výrobných technológií.

Od začiatku minulého storočia prešli priemyslové technológie značnými zmenami. Z toho sa odvíjajú nové požiadavky na využitie materiálov vrátane uhlíka. Postupne sledujeme technologický pokrok pri výrobe so súčasným zlepšovaním vlastností aj u uhlíka a jeho vlákien.

Uhlík je hlavnou súčasťou živej hmoty, pretože tvorí základ všetkých molekúl. Vyznačuje sa veľmi nízkou hustotou, vyniká vysokou pevnosťou, vysokými modulmi, je chemicky odolný, elektricky i tepelne vodivý, znáša vysoké teploty. Zahrňuje vlastnosti ostatných materiálov. Sám umožňuje výrobu kompozitných materiálov. Uhlíkové vlákna sa aplikujú ako výstuž v kompozitách pre automobilový, letecký, športový a ďalší priemysel. Pri vytváraní kompozitov je dôležitou vlastnosťou adhézia uhlíkových vlákien ku matrici, ktorá vo veľkej miere súvisí s povrchom vlákien. Adhézia je spôsobená povrchovými úpravami, ktoré vytvárajú na povrchu uhlíkových vlákien rôzne väzbové skupiny a takto dochádza ku chemickým väzbám medzi vláknami a povrchom. Uhlíkové materiály sú používané prakticky vo všetkých priemyslových odvetviach.

V teoretickej časti je bližšie oboznámenie s uhlíkovými vláknami a ich povrchovými vlastnosťami, s oblasťami využitia uhlíkových vlákien a ich kompozitov, s ich výrobou a povrchovými úpravami.

Experimentálna časť sa zaoberá samotným postupom experimentu. Boli vyskúšané elektrochemické úpravy povrchu uhlíkových vlákien a využité techniky pre premeranie zmeny mechanickej pevnosti, zmáčavosti vlákien a pre preštudovanie morfológických zmien povrchu vlákien pred a po úpravách. Získané hodnoty, ich vyhodnotenia, výpočty povrchovej energie, zistené morfológické zmeny a objasnenie energetiky povrchu sú obsiahnuté vo výsledkoch a diskusiách.

Záver obsahuje posúdenie vhodnosti techník a presnosti merania.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 CHARAKTERISTIKA UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN

2.1.1 Jedinečný materiál

Veľkú premenlivosť vlastností uhlíkových materiálov nemožno odvodiť, ako v prípade kovov, prímiesí alebo zložením zliatin. Prvok uhlík zostáva jedinou zložkou uhlíkových materiálov. Rozmanitosť jeho štruktúry a textúry určuje veľmi širokú premenlivosť vlastností. Iný materiál sa v pevnom stave nevyskytuje v toľkých rôznych tvaroch a textúrach ako uhlík (napr.: od blokov keramiky ku vláknam, od pružného grafitu ku sklenenému uhlíku).

Uhlík bol známy ako látka už v praveku, ale ako prvok je známy až od druhej polovice osemnásteho storočia. Ľudia sa s ním v tej dobe stretávali v podobe sadzí, dreveného uhlia. Medzinárodný názov uhlíku "*carbon*" je odvodený od latinského *carbo*, ktorým Rimania označovali práve drevené uhlie. Uhlík sa obsiahlo vyskytuje v prírode, ale len dve polymérne modifikácie boli nájdené na Zemi ako minerály: grafit a diamant. Vo vesmíre bol dokázaný elementárny uhlík: v atmosfére planét, v kométach, vo hviezdach, na Slnku.

Žiadny iný materiál neodoláva teplotám nad 2000°C (bez zhoršovania mechanických vlastností), preto sú jedinečné vlastnosti uhlíkových materiálov príčinou ich nenahraditeľnosti. U uhlíku dochádza až do teplôt 2500°C ku zlepšovaniu mechanickej odolnosti.

Je to vodič ako kovy, ale môže byť aj izolátorom ako keramika. Zahrňuje vlastnosti ostatných materiálov. Aj napriek tomu, že má mazacie vlastnosti, môže byť mechanicky odolnejší ako kovy, môže lepšie odolávať teplotám ako keramika. Môže byť používaný, podobne ako textílie vo forme tkaniny. Môže byť vyrábaný v tvare blokov o jednotkovej hmotnosti niekoľko ton, ako vlákno o priemere niekoľko mikrometrov, alebo ako ohybné pásy o hrúbke niekoľko desiatín milimetru.

Jeho vlastnosti možno modifikovať s širokým obsahom podmienok výroby, čo nám umožňuje prispôbiť materiál špecifickým požiadavkám v danom obore použitia. Uhlíkové materiály sa používajú prakticky vo všetkých priemyslových odvetviach. Je zároveň biomateriálom v medicíne [1,4].

2.1.2 Materiál starý, ale predsa moderný

Prvé uhlíkové výrobky boli pravdepodobne tuhy do cerúz, zhotovované v 16. storočí z blokov prírodného grafitu. Neskôr sa uhlíkové materiály používali pre rotujúce zariadenia (generátory a motory), v elektrometalurgii.

Mimoriadne vlastnosti uhlíku boli používané ako reakcia na nové požiadavky a ku uľahčeniu priemyslového rozvoja. Výskumné úsilie sa stalo významným:

- v oblasti základného výskumu, aby boli lepšie poznané materiály, ich chovanie, štruktúra a aby sa pochopili javy, ku ktorým dochádza pri vzniku materiálu,
- v oblasti aplikovaného výskumu výrobcov, užívateľov a mnohých organizácií.

V poslednom období došlo ku rozvoji nových uhlíkových materiálov (uhlíkových vlákien, pyrolitického uhlíka, kompozitov uhlík – uhlík, pružného grafitu). Zároveň boli tradičné materiály vylepšované novými vlastnosťami. Nemožno teda materiály jednoznačne rozdeliť na staré a nové, no je zrejmé, že uhlíkové materiály patria ku materiálom moderným [4].

2.1.3 História uhlíkových vlákien

Uhlíkové vlákna majú dlhodobú výrobnú tradíciu siahajúcu až do doby Edisona. Ten používal uhlíkové vlákna do žiaroviek (využíval ich elektrických vlastností). Vlákna boli už v tej dobe pripravované pyrolýzou. Technológia uhlíkových vlákien sa rozvíjala s technológiou uhlíkových kompozitov v polymérnej matrici. Tieto technológie začali okolo roku 1950.

A.Shindo z Japonska bol prvý, kto pripravil vysokomodulové vlákna z východzej suroviny polyakrylonitrilových vlákien v roku 1961. Jeho vlákna dosahovali modulu v ťahu 170 GPa.

Výskumníci britskej firmy Rolls Royce zistili v roku 1963, že vlákien vysokých modulov bolo dosiahnuté ťahaním východzích vlákien polyakrylonitrilu pri ich tepelnom spracovaní na uhlíkové vlákna. Takto sa získali uhlíkové vlákna s elastickým modulom 600 GPa. Všetky technológie výroby uhlíkových vlákien majú spoločné, že sú založené na rozklade organických materiálov pôsobením vysokých teplôt a ťažných síl [3].

2.1.4 Základné vlastnosti uhlíkových vlákien

Uhlíkové vlákna sa vyznačujú týmito vlastnosťami:

- ❑ vysoký modul,
- ❑ v hexagonálnej rovine sú usporiadané C atómy držané silnými kovalentnými väzbami,
- ❑ štruktúra je vysoko anizotropná, Youngov modul v rovine je až 930 GPa, v smere kolmom k základným rovinám 30 GPa,
- ❑ vysoká kryštalinita, turbostratický kryštalický materiál,
- ❑ silná závislosť pevnosti na dĺžke vlákna, nesúca zaťaženie,
- ❑ výroba grafítizácie PAN, modul závislý na stupni orientácie [2].

Základnou vlastnosťou uhlíkových vlákien je vysoký *modul pružnosti*. Táto vlastnosť predurčuje uhlíkové vlákna k vystužovaniu polymérnych a ďalších húževnatých matric, ak chceme získať materiály s vysokou tuhosťou a rozmerovou stálosťou. Modul pružnosti je anizotropný (rôzny v smere osi vlákna a v smere kolmej k osi vlákna). Dosahuje hodnoty 210 až 930 GPa.

Uhlíkové vlákna môžeme rozdeliť na základe modulu pružnosti na :

- vlákna so štandardným modulom pružnosti (210 – 250 GPa),
- vlákna strednemodulové (280 – 350 GPa),
- vlákna vysokomodulové (400 – 500 GPa),
- vlákna s ultravysokým modulom pružnosti (nad 500 GPa).

Ďalšia dôležitá vlastnosť vlákien je *hustota*. Hustota uhlíkových vlákien má určitý stupeň pórovitosti štruktúry a turbostraticitu usporiadania grafenových rovín. Pohybuje sa v rozsahu 1700 – 2200 kg/m³. Rozdiely v hustote vlákien upozorňujú na prítomnosť porúch a tým aj odlišnosť mechanických parametrov.

Elektrická vodivosť uhlíkových vlákien je rovnako ako modul pružnosti anizotropná vlastnosť, ktorá má rozdielne hodnoty v ose vlákna a kolmo na os. Čím dokonalejšie bude usporiadanie vnútornej štruktúry vlákien v súlade s osou vlákna, tým vyššia bude ich elektrická vodivosť. Platí to aj pre tepelnú vodivosť, aj napriek tomu, že mechanizmus vedenia tepla je komplikovanejší.

Zvláštnosťou uhlíkových vlákien je *tepelná rozťažnosť*. Rovnobežne s osou vlákna je veľmi nízka a u dokonale usporiadaných vlákien pre oblasť do 300 °C má záporné hodnoty.

„Naj“ vlastnosti uhlíku:

- ❑ najpevnejšie vlákno,
- ❑ najlepšie mazadlo (lubrikant) – grafit,
- ❑ najpevnejší a najtvrdší materiál – diamant,
- ❑ najlepší adsorbent plynov – aktívne uhlie,
- ❑ najlepšia héliová bariéra – sklený uhlík,
- ❑ nové objavy (fulleren, nanotrúbice) [1].

2.2 POVRCHOVÉ VLASTNOSTI UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN

Zaujímajú nás tvarové vlastnosti povrchu, jeho veľkosť, usporiadanie častíc, chemické zloženie, energetika, možnosť dosiahnutia požadovaného stupňa *adhézie* k pojivám a optimálne mechanické vlastnosti.

2.2.1 Rozmery vlákien

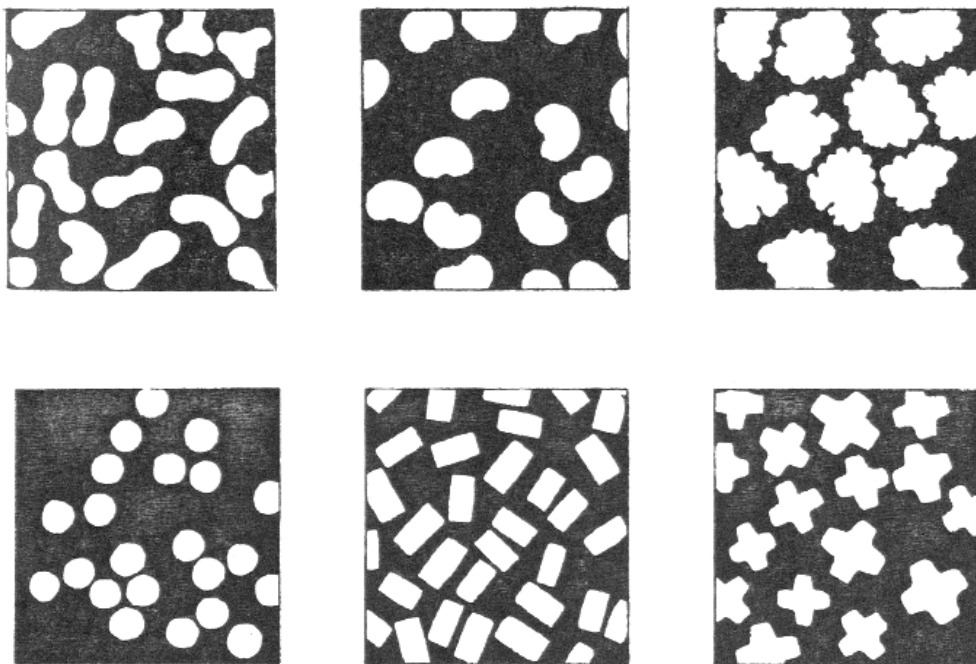
Bežné uhlíkové vlákna na bázi PAN suroviny majú priemer okolo 7 µm. Vlákna novej generácie majú vďaka jemnejšej surovine priemer nižší ako 4 – 6 µm. Staršie vlákna mali priemer 8 – 9 µm. Vlákna na bázi smôl majú priemer väčší ako 10 µm. Uhlíkové vlákna z polyacetylénu majú priemer okolo 25 µm [1].

2.2.2 Tvary prierezu uhlíkových vlákien

Pokiaľ posudzujeme vlákno ako celok, je potrebné zamerať sa najprv na tvary prierezu vlákien. Väčšinou sú to vlákna s *kruhovým prierezom*. Ich surovina je pripravovaná z taveniny (napr.: vlákna zo smôl, z polyacetylénu). Kruhový prierez vlákien vzniká aj pri jemnej a pomalej koagulácii zvlákňovaním z roztoku (roztok NaSCN). *Ladvinový prierez* majú vlákna, ktorých koagulácia pri zvlákňovaní je rýchlejšia na povrchu vlákna ako v jeho objeme (napr.: z dimetylformamidových roztokov). Ešte rýchlejší proces koagulácie na povrchu vlákna má surovina

s piškótoým prierezom, alebo vlákna pripravené suchým spôsobom zvlákňovania z dimetylformamidových roztokov.

Bežné uhlíkové vlákna na bázi viskózy majú zložitejšie "kvetinové" prierezy. Vlákna pripravené z PAN tavným spôsobom majú obdĺžnikový alebo "X" prierez.



Obr. 2.2.1: Tvary prierezov uhlíkových vlákien [11].

2.2.3 Geometrický povrch uhlíkových vlákien

Geometrický povrch je v textilnom inžinierstve častejšie používaný pod názvom merný makropovrch. Túto veličinu nemožno merať priamo. Pomocou obrazovej analýzy a ďalších meraní možno získať parametre, z ktorých je možné merný makropovrch vypočítať (obvod, plochu prierezu alebo vyhodnotiť tvarové faktory) [1,8].

2.2.4 Merný povrch uhlíkových vlákien

Merný povrch (mikropovrch) uhlíkových vlákien je možné stanoviť na základe rozboru adsorpčných izoteriem. Pre uhlíkové vlákna s relatívne vysokými hodnotami merného povrchu sú vypracované metódy merania sorpcie par látok s priamym vážením

nasorbovaných molekúl. Adsorpcia z roztokov môže priniesť informácie o veľkosti povrchu vlákna, ale tiež o jeho fyzikálne - chemickom charaktere [1].

2.2.5 Mikropórovitosť uhlíkových vlákien

Určitý stupeň pórovitosti uhlíkových vlákien vyplýva z jeho štruktúry a je jednoducho prekazateľný nižšou hustotou, než odpovedá masívnemu grafitu. Stanoviť priemernú pórovitosť vlákien a overiť hustoty matrice možno z röntgenových meraní. Pórovitosť závisí na pôvodnej surovine, procese dĺženia, tepelného spracovania a povrchovej úpravy [1,5].

2.2.6 Štruktúra povrchu

Optická alebo elektrónová rastrovacia mikroskopia odhalí na povrchu uhlíkových vlákien veľmi jemné ryhovanie. Na povrchu vlákien pri zväčšení 1000 – 5000 krát u vlákien rovnakého typu od rôznych výrobcov nie je pozorovateľný rozdiel. Ryhy súvisia s vnútornou fibrilárnou mikroštruktúrou uhlíkových vlákien. Predstavy o vnútornej štruktúre vlákien vychádzajú zo štúdia elektrónovej mikroskopie a plazmového leptania povrchu vlákien. Povrchová vrstva je kompaktnjšia a orientácia fibrilárne kryštalických celkov je blízka k ose vlákna tým, že na povrchu vystupujú prevažne hexagonálne bazálne grafitové plochy.

Aj napriek tomu, že sa povrch vlákna zdá najviac orientovanou časťou štruktúry vlákna, obsahuje okraje kryštálov. Na povrchu vlákien môžu byť odkryté okrem fibrilárnej mikroštruktúry aj mikropóry, trhliny, ktoré sú zárodkami pre pretrhnutie vlákna.

Prítomnosť makrodefektov na povrchu vlákien je prisudzovaná nečistotám, ktoré sa na vlákno dostali v priebehu spracovania. Preto je snaha, aby všetky roztoky a plynné média pre prípravu vlákien a ich suroviny boli filtrované a zbavené nečistôt väčších ako 1 μm .

2.2.7 Zastúpenie atómov prvkov na povrchu uhlíkových vlákien

Z chemického zloženia suroviny vyplýva základné atomárne zloženie uhlíkových vlákien. Vlákna na bázi polyakrylonitrilu spracované na teploty okolo 1200° C majú celkovo 92% uhlíku, zvyšok predstavuje predovšetkým dusík a stopy

kyslíka a vodíka. Vysokomodulové vlákna spracované na teploty vyššie ako 1900°C už obsahujú len uhlík. Povrchové vrstvy sú zvyčajne znečistené sorbovanými látkami, zbytkami zvlákňovacích médií, úpravárskych technológií, ale tiež transportom vnútorných nehomogenít ku povrchu pri karbonizácii.

Okrem **C, H, N, O** sa pravidelne nachádzajú na povrchu vlákien nečistoty:

Zn – pochádza zo zvyškov zvlákňovacích roztokov ZnCl_2 ,

Sn – niektoré technológie upravujú aktivitu prekursoru pomocou komplexov SnCl_2 ,

Na – má pôvod zo zvlákňovacích roztokov NaSCN , poprípade alkalických oxidácií uhlíkových vlákien,

S – tiež z roztokov NaSCN , oxidácia v kyseline sírovej, z viskózovej suroviny alebo dechtových smôl,

Si – je to bežná nečistota, najrozšírenejší prvok zemskej kôry, no zároveň je súčasťou niektorých prípravkov zaisťujúcich, aby sa vlákna prekursoru navzájom nezlepovali,

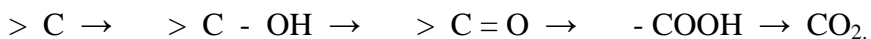
Ti – je súčasťou matovacích prípravkov pre syntetické vlákna alebo činidiel zvyšujúcich adhéziu vo forme komplexných organokovových solí.

Prítomnosť iných prvkov ako C, H, N, O na povrchu vlákien ukazuje na nižšiu dokonalosť v technológii ich prípravy [1].

2.2.8 Funkčné skupiny na povrchu uhlíkových vlákien

Pretože originálny povrch uhlíkových vlákien má nízku energiu, prevádzajú sa povrchové úpravy, vďaka ktorým vznikajú na povrchu vlákien chemicky aktívne funkčné skupiny. Dajú sa dokázať priamou acidobázickou titráciou, elektrónovou spektroskopiou, tepelným rozkladom a rozborom vznikajúcich plynov, elektrochemicky alebo chemickými reakciami s ďalšími chemicky aktívnymi látkami (napr.: esterifikáciou diazometanom alebo metanolom, selektívnou redukciou tetrahydridoboritanom sodným, neselektívnou redukciou tetrahydridohlinitanom lítym).

Oxidácia povrchu uhlíkových vlákien prebieha v štyroch stupňoch:



Dosiahnutý stupeň oxidácie závisí na reakčných podmienkach [1].

2.2.9 Fyzikálne – chemický charakter povrchu vlákien

Fyzikálne – chemický charakter povrchu vlákien je možné postihnúť stanovením kontaktného uhlu zmáčania modelovými kvapalinami alebo priamo poživami pre prípravu kompozitov.

2.3 ADHÉZIA

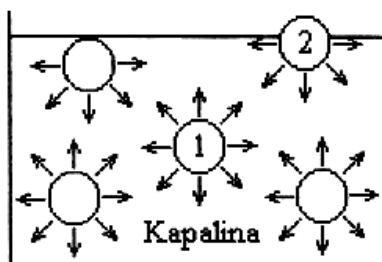
Adhézia je definovaná ako súbor povrchových síl, ktorými sa navzájom pútajú častice rôznych látok. Súbor síl, ktorými sa navzájom pútajú častice tej istej látky sa nazýva kohézia. Čo sa týka mechanizmu adhézie, existuje rada teórií snažiacej sa podstatu adhéznej väzby vysvetliť [6].

2.3.1 Povrchové napätie

Dôležitým pojmom i prostriedkom pre popis adhéznej väzby medzi kvapalinou a pevnou látkou je povrchové napätie kvapalín γ_L .

Povrchová vrstva kvapaliny

Voľný povrch kvapaliny sa chová rovnako ako tenká pružná blana, čo je spôsobené vzájomným silovým pôsobením molekúl. Okolo každej molekuly je silové pole, ktoré vzniká v dôsledku sekundárnych či molekulárnych síl. Sféra molekulárneho pôsobenia je tak sférická oblasť o polomere r_m rovnému dosahu sekundárnych síl. V polomere r_m je veľkosť tohoto silového pôsobenia ešte viditeľná. V prípade, že je celé silové pole dané molekulami vnútri kvapaliny, je výslednica príťažlivých síl, ktorými ostatné molekuly v kvapaline pôsobia na danú molekulu, nulová. Iná situácia nastane, pokiaľ vzdialenosť molekuly od voľného povrchu kvapaliny je menšia než r_m . Molekuly plynu pôsobiace na danú molekulu už nevyvolávajú príťažlivú silu ako molekuly kvapaliny, a preto výslednica síl pôsobí v smere kolmom k povrchu kvapaliny. Vrstva molekúl, ktorých vzdialenosť od povrchu je menšia než polomer ich sfér, sa nazýva povrchová vrstva kvapalín. Na každú molekulu ležiacu v povrchovej vrstve kvapaliny pôsobia susedné molekuly výslednou príťažlivou silou, ktorá smeruje dovnútra kvapaliny a je kolmá na voľný povrch. Pri posunutí molekuly z vnútra kvapaliny do povrchovej vrstvy, je potrebné vykonať prácu ku prekonaniu tejto sily.



Obr. 2.3.1: Schéma vzájomného pôsobenia molekúl v kvapaline – (1) molekula vnútri kvapaliny, (2) molekula na povrchu kvapaliny.

Povrchová sila

Jedná sa o silu, ktorá zaistuje stiahnutie kvapaliny do minimálneho obsahu povrchu. Má smer dotyčnice ku povrchu kvapaliny a leží na povrchu kvapaliny.

Povrchové napätie

Povrchové napätie je definované ako podiel veľkosti povrchovej sily F a dĺžky okraja povrchovej blany l , na ktorú povrchová sila pôsobí kolmo v povrchu kvapaliny:

$$\gamma_L = F/l. \quad (2.3.1)$$

Mernou jednotkou tejto veličiny je Nm^{-1} . Povrchové napätie závisí na kvapaline, látke nad voľným povrchom a teplote kvapaliny (s rastúcou teplotou klesá). Číselne je rovná povrchovej energii W . Jednotkou povrchovej energie je J/m^2 .

Každá kvapalina, pokiaľ na ňu nepôsobia vonkajšie sily, sa snaží zaujať vplyvom povrchového napätia guľový tvar, pretože guľa má pri danom objeme najmenší povrch a povrchová energia systému je za týchto okolností minimálna.

2.3.2 Zmäčavosť

Zmäčavosť je veľmi dôležitá vlastnosť povrchov. Ku zmáčaniu dochádza pri styku povrchu pevnej látky s kvapalinou. Zmäčanie je charakterizované ako schopnosť kvapaliny prenikať do vnútorných štruktúr systému alebo schopnosť kvapaliny rozprestierať sa po povrchu pevnej látky vplyvom kapilárnych síl.

Je ovplyvnená radou faktorov:

- ❑ povrchové napätie kvapaliny a pevnej látky,
- ❑ medzipovrchové napätie na rozhraní kvapaliny a pevnej látky,
- ❑ adhézia,
- ❑ fyzikálne - chemický charakter štruktúry povrchu pevnej látky (veľkosť povrchu, drsnosť povrchu, čistota povrchu, chemické zloženie,),
- ❑ fyzikálne - chemický charakter kvapaliny,
- ❑ teplota.

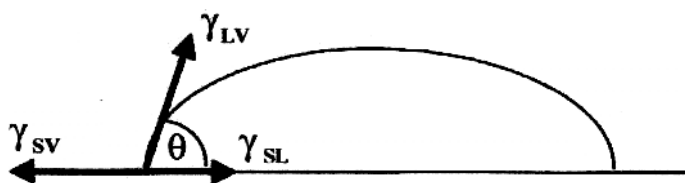
Pre mnoho technických procesov je dobrá zmáčavosť povrchu pevnej látky kvapalinou dôležitou podmienkou.

Rovnovážny stav

Stav, kedy je kvapka kvapaliny v kontakte s povrchom pevnej látky, ktorý je ideálne hladký, homogénny, jeho tvar sa v priebehu zmáčania nemení a kvapalina nepreniká do povrchu pevnej látky, možno popísať *Youngovou rovnicou*:

$$\gamma_{LV} \cos \Theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}, \quad (2.3.2)$$

kde γ_{LV} , γ_{SV} je povrchové napätie kvapaliny a povrchové napätie pevnej látky v rovnováhe s parami kvapaliny, γ_{SL} je napätie na fázovom rozhraní pevná látka - kvapalina a Θ je kontaktný uhol.



Obr. 2.3.2: Kvapka kvapaliny na povrchu pevnej látky.

2.3.3 Adhézia medzi vláknom a pojivom

Uhlíkové vlákna sa väčšinou nepoužívajú samostatne, ale ako výstuž na výrobu kompozitov. Uhlíkové vlákna sú v kompozitoch viazané na matricu tak, že sa medzi povrchom vlákna a objemom matrice vytvorí rozhranie nazývané mezofáza, pretože rozhranie sa fázovo líši od vlákna a matrice a je to rozhranie, ktoré spolu vytvára vlastnosti kompozitov. Rozhranie sa vytvára vzájomným pôsobením vlákna a matrice

a závisí na molekulárnych silách medzi oboma povrchmi. Tieto sily (adhézne) sú zodpovedné za adhéziu oboch povrchov. Pre mechanizmus adhézie medzi zložkami kompozitných materiálov existuje množstvo teórií, no žiadna z nich nie je dokonalá a obecná [1,3].

2.3.4 Povrchové úpravy uhlíkových vlákien

V technológii výroby uhlíkových vlákien rozlišujeme dva druhy povrchových úprav vlákien. Najprv je potrebné zvýšiť povrchovú energiu vlákien. Potom je potrebné vlákna opatriť preparáciou (tzv.sizingom).

Sizing – vrstvička látok, ktoré chránia uhlíkové vlákno pred poškodením, drží pohromade monofily, ale súčasne uľahčuje prenikanie pojiv ku povrchu vlákien a zaisťuje tak optimálne podmienky ďalšieho spracovania do kompozitov alebo spracovateľských útvarov (tkanín, sekaných vlákien apod.).

Čiastočnou oxidáciou povrchu uhlíkových vlákien dôjde ku zvýšeniu povrchovej energie a vzniku funkčných skupín, ktoré sú schopné viazať pojiva silnejšími chemickými väzbami. Zároveň sa zväčšuje veľkosť povrchu. Najčastejšie sa používa elektrolytická povrchová úprava. Ako elektrolytické prostredie sa môže použiť roztok kyselín, zásad a solí. Ďalej je potrebné vlákno umyť a osušiť.

Ako sizing sa používa 1% nános nevytvrdenej epoxidovej živice, zvyčajne s širším rozložením molekulových hmotností. Vlákno prechádza pri tejto operácii emulziou alebo roztokom živice a pred navíjaním je sušené (platí pre vlákna určené na ďalšie spracovanie pre epoxidové pojiva šetrnými technikami). Vlákna určené na sekanie majú nános sizingu niekoľkonásobne vyšší. Tieto postupy nie sú vhodné pre vlákna, ktorých použitie je v oblasti C-C kompozitov, pretože karboxylové funkčné skupiny aj epoxidový sizing sa pri vysokých teplotách rozkladajú a zhoršujú väzbu vlákno – pojivo [2].

2.4 POUŽITIE UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN

2.4.1 Dôležitá úloha uhlíka

Uhlík je základnou časťou živej hmoty. Tvorí základ všetkých molekúl, z ktorých je zložený. Vďaka svojej schopnosti tvoriť veľké množstvo rozmanitých molekúl sa stal biogénnym prvkom. V prírode sa uhlík vyskytuje vo forme zlúčenín, vo vzduchu ako oxid uhličitý (základ pre fotosyntézu rastlín), ako ropa, prírodný plyn a v rýdzom stave ako grafit a diamant.

Je pozoruhodný kryštálovými formami:

- *diamant* (priehľadný a izolujúci), je zároveň najtvrdším minerálom,
- *grafit* (dobrý vodič), sa radí medzi najmäkšie minerály.

V diamante je prepojený každý atóm uhlíka so svojimi susedmi silnými kovalentnými väzbami. Takto zaujímajú atómy uhlíka stred a vrcholy tetraedru. Vede to ku vzniku materiálu s vysokou špecifickou hmotnosťou, ktorý je málo reaktívny a neobyčajne tvrdý [4].

2.4.2 Najrozšírenejšie uplatnenie uhlíkových materiálov

Ku pokrokovým uhlíkovým materiálom s najrozšírenejším uplatnením patrí pružný grafit, pyrolitický uhlík, sklený uhlík atp.

Uhlíkové vlákna sa všeobecne používajú aj v kompozitoch, v ktorých pôsobia ako spevňujúci materiál.

Pružný grafit: (flexible graphite).

Vplyvom vrstevnatej štruktúry vykazuje silnú anizotropiu. Používa sa na tesnenie v širokom rozsahu teplôt a pre agresívne média. Môže byť použitý aj ako topný článok alebo pre vykladanie odlievacích foriem pre roztavené kovy, ktoré ním nie sú zmáčané.

Pyrolitický uhlík: (pyrolytic carbon).

Je prakticky nepriepustný pre plyny, tepelná a elektrická vodivosť závisí na stupni orientácie vrstiev a je vyššia v smere grafitových rovín. Priemyslové využitie je v oblasti rezistorov, povlakov pre jaderné palivá, v raketovej technike, pokryvy grafitových lodičiek, kelímkov a elektród v analytickej chémii.

Sklený uhlík: (glassy carbon).

Má veľkú izotropnú štruktúru aj fyzikálne vlastnosti, je prakticky nepriepustný pre kvapaliny. Používa sa ako náhrada platiny či kremenného skla v chemických laboratóriách, v metalurgii a k výrobe stavebných prvkov jadernej chémie. Má vysokú biokompaktibilitu, preto sa využíva v medicínskej praxi na implantáty [1,10].

2.4.3 Oblasť použitia uhlíkových vlákien a ich kompozitov

Letectvo a kozmonautika: konštrukcia satelitov vesmírnych lodí, konštrukčné prvky trupov lietadiel, palubné mechanizmy, poťahy, sedačky, trysky rakiet, lopatky motorov, vrtule, tlakové nádoby na palivo, radarová technika atď.

(Prví dali impulz k vývoji týchto materiálov.)

Pozemná doprava: karosérie a výstuhy závodných automobilov, listy per, tyče náhonov, ojnice, piestne čapy, súčasti bŕzd a brzdového obloženia, tesniace súčasti atď.

(Cenové relácie menej priaznivé pre širokú aplikáciu.)

Vodná doprava: výstuhy, stožiare a ďalšie prvky stavby nákladných lodí, dopravných a športových lodí.

(Bola zistená výborná odolnosť uhlíkových kompozitov voči morskej vode.)

Strojárstvo: projektujú sa rýchle rotujúce súčasti, súčiastky s vratným pohybom, textilné stroje, kompresory, odstredivky, paže robotov, klzné súčasti, ozubené kolesá, ložiská atp.

Výroba energie: turbíny a lisy veterných elektrární, zberače elektrického prúdu, nosiče solárnych článkov, špeciálne batérie a články, elektródy, stienenie elektromagnetického poľa, tepelné stienenie.

Lekárstvo: umelé kosti, šľachy, protetika (zistená vynikajúca biologická znášanlivosť živej tkáň s uhlíkovými vláknami), ďalej rentgenové lôžka, röntgenové tamagrafy, špeciálne snímacie elektródy a ďalšie lekárske prístroje (známa vynikajúca priepustnosť röntgenových paprskov).

Chemický priemysel: korozivzdorné nádoby, tanky, tesnenia, trubky, odstraňovanie statickej elektriny zo sklolaminátových konštrukcií, nádob a potrubí, korozivzdorná tepelná izolácia, filtre atp.

Spotrebný priemysel: - športové výrobky - tenisové rakety, bedmintonové rakety, stolnotenisové pátky, rybárske prúty, výstuhy vesiel, lyže, kostry závodných bicyklov,
 - modelárstvo,
 - zvuková technika – hudobné nástroje, gramofónová technika, antény atd.

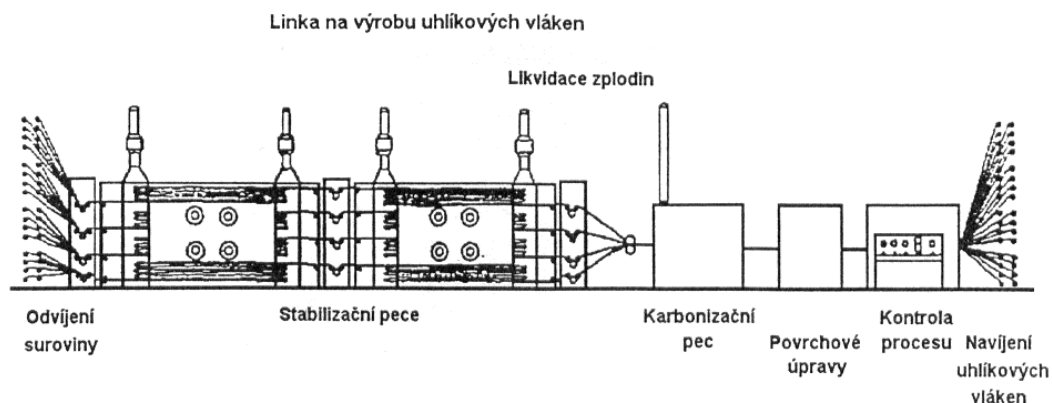
Stavebníctvo: antistatické podlahoviny, stavba mostov.
 (Značná úspora stavebných hmôt.)

2.5 VÝROBA UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN

2.5.1 Čo je to uhlíkové vlákno

Uhlíkové vlákna nie sú vyrábané rovnakým spôsobom, ako vlákna kovové, sklenené, alebo vlákna polymerov, vzhľadom k tomu, že uhlík netaje, nie je ťažný a je dokonale odolný voči rozpúšťadlám.

Ako ostatné uhlíkové materiály, sú aj uhlíkové vlákna výsledkom kontrolovanej pyrolýzy organických prekursorov. Prekursor sám o sebe je vo forme vlákna. Ak je karbonizácia prevádzaná na netajúcom prekuzore, uchováva jeho tvar. To umožňuje získať nielen vlákna, ale z vlákien tiež látky na uhlíkové plsti alebo textílie. Označenie „uhlíkové vlákna“ sa vzťahuje na vlákna s vysokými mechanickými parametrami. Ich odolnosť prekračuje odolnosť najlepších ocelí a ich výhodou je štyri krát nižšia hustota.



Obr. 2.5.1: Linka na výrobu uhlíkových vlákien [2].

2.5.2 Prekurzory pre uhlíkové vlákna

Počiatočná surovina musí spĺňať tieto podmienky:

- v priebehu karbonizácie sa nesmie taviť, pretože by stratila vlákňitý charakter a vytvorila by sa monolitická hmota,
- musí mať vysoké percento uhlíkového zbytku, pretože získanie uhlíkových vlákien z vlákien organických je prevádzané veľkými energetickými stratami,
- musí sa dať premeniť na vlákno s vysokými fyzikálne - mechanickými parametrami.

Výhodzie materiály (prekurzory) sú:

Viskózový hodváb – je historicky najstarší. V súčasnej dobe sa pevnostné uhlíkové vlákna z viskózy nevyrábajú.

Polyakrylonitrilové vlákna (PAN) – patria medzi najpoužívanejšiu surovinu. Väčšina uhlíkových vlákien sa dnes vyrába práve z dlžených polyakrylonitrilových vlákien v podobe kabeľu. Výťažok je 45 – 50%.

Smoly (živice) – používajú sa hlavne smoly zostávajúce po destilácii čierneho uhlia a ropy. Smoly s kvapalnými kryštálmi (mezofázové smoly) poskytujú špičkové vlákna. Tieto vlákna majú priemerné mechanické vlastnosti. Je to spôsobené existenciou dutín v tavenine. Trh uhlíkových vlákien zo smôl nadobúda na význame, ale nie je doposiaľ významnejší ako u vlákien z PAN. Prekurzory zo smôl majú výťažok až 75 – 80%. Je možné z nich pripraviť vysoko orientované štruktúry [3,4,7,9].

2.5.3 Príprava uhlíkových vlákien

Výroba vlákien z viskózového hodvábu

Základné chemické reakcie pyrolýzy prebiehajú pri teplote 350 – 400 °C za súčasných strát materiálu a tvorby predštruktúr uhlíkového skeletu. Nasledujúce karbonizačné reakcie pri teplote 900 – 1500 °C obohacujú výsledný materiál uhlíkom. Proces je dokončovaný pri teplotách 2600 – 2800 °C, kedy obsah uhlíku vo výslednom produkte dosiahne 90 – 98 % za súčasnej grafítizácie. Dĺženie uhlíkových vlákien

zaist'ujúci vysoký stupeň orientácie vo vláknach nasleduje až po ukončení karbonizácie a grafitizácie.

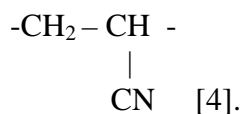
Výroba izotropných vlákien na bázi smôl

Zvlákňovanie týchto vlákien prebieha v kvapalnej – kryštalickom stave. Vlákná sú získané zvlákňovaním smoly v prúde teplého vzduchu. Táto oxidácia spôsobuje jej netaviteľnosť, čo umožňuje jej karbonizáciu a nedochádza pri tom ku deformácii medzi vláknami [3,4,7].

Výroba uhlíkových vlákien na bázi PAN

Najväčšia produkcia uhlíkových vlákien pochádza zo spracovania polyakrylonitrilu. Ich základom môžu byť známe textilné akrylové vlákna (ORLON), ale prekursorové vlákno je väčšinou vyrábané v priebehu špeciálnej výroby z polymeru.

Jeho opakujúci sa vzorec je:



Príprava uhlíkových vlákien pozostáva z niekoľkých fáz. Každá fáza odpovedajú rôzne doby a teploty odpovedajúce danému stavu.

1, Zvlákňovanie PAN

Bežne sú vyrábané PAN vlákna vo forme kabelov o približne 300 000 monofiloch pre následovné spracovanie na striž. Obsah polymerov býva väčšinou vyšší, pretože čistý PAN nemožno farbiť. Zvlákňovanie sa prevádza suchým alebo mokrým spôsobom z polárnych organických rozpúšťadiel, alebo solných roztokov (napr.: chlorid zinočnatý, kyselina dusičná). Pre prípravu uhlíkových vlákien sú potrebné rovnobežné kabílky o 1000, 3000, 6000, alebo 12000 monofiloch. Je vyžadovaná maximálna čistota prostredia pri zvlákňovaní (jemná filtrácia roztokov a plynov). Suché zvlákňovanie nie je vhodné, pretože dáva veľké rozdiely v štruktúre povrchu a vnútra vlákna. Koagulácia prebieha rovnomernejšie a pomalšie, stupeň dlženia je vyšší než pre bežné textilné vlákna.

Elementárne zloženie homopolymeru PAN \rightarrow 67,9 % C, 5,7 % H, 26,4 % N.

2, Stabilizácia PAN

Pri zahrievaní nad T_g PAN mäkne a zmršťuje sa, nad teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa škvára a exotermicky rozkladá. To znamená, že ohrev je nutné prevádzať pod mechanickým napätím (ťahom), aby sa zabránilo zmršteniu vlákien. Rýchlosť ohrevu je riadená tak, aby nedošlo ku spontánnemu rozbehu exotermných reakcií. Je nutný pomalý ohrev nad teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, zaistuje sa dostatok kyslíka a prevádza sa odvod reakčného tepla. Farba sa mení cez žltú, oranžovú, okrovú, až po hnedú a čiernu, čo svedčí o vzniku väzieb v štruktúre vlákien. Z fyzikálnych vlastností sa okrem zmeny štruktúry predovšetkým znižovaním ťažnosti do pretrhnutia vyvolá aj zníženie pevnosti v ťahu. Vláknó sa stáva nehorľavým. Stabilizácia prebieha v rozmedzí $200 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ na vzduchu po dobu niekoľkých hodín.

Elementárne zloženie stabilizovaného vlákna $\rightarrow \sim 65\text{ \% C, } \sim 22\text{ \% N, } \sim 5\text{ \% H, } \sim 8\text{ \% O.}$

3, Karbonizácia

Pri zahrievaní stabilizovaného vlákna nad $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochádza ku odštepovaniu malých jednoduchých molekúl a ku vzájomnému spojovaniu rebríčkovitých polymerov v stabilizovanom PAN vlákne a vytváranie polykondenzovaných aromatických makromolekúl, ktoré sa postupne rovnajú tak, aby vytvorili základ grafickej štruktúry v relatívne malých celkoch. Karbonizačné splodiny sú veľmi jedovaté, preto je nutné ich likvidovať bezprostredne po výstupe z pece. Vďaka štrukturálnym zmenám vo vlákne sa podstatne menia všetky fyzikálne a mechanické vlastnosti vlákna. Je používaná ochranná atmosféra vysoko čistého dusíka alebo inertných plynov a odvod plyných splodín je prevádzaný protiprúdovo. Karbonizácia prebieha pri teplotách $1000 - 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ za prítomnosti dusíka po dobu niekoľkých minút.

Elementárne zloženie karbonizovaného vlákna $\rightarrow > 92\text{ \% C, } < 7\text{ \% N, } < 0,3\text{ \% H, } < 1\text{ \% O.}$

4, Grafitizácia

Pri zahrievaní karbonizovaných vlákien na teploty $1400 - 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochádza ku odštepovaniu posledných atómov dusíka viazaných vo vznikajúcej grafickej štruktúre vlákna. Nad teplotu $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ získavajú uhlíkové vlákna plastický charakter, môže v nich teda dochádzať ku zväčšovaniu kryštalických celkov a ku zmene ich orientácie. Pôsobením vonkajšieho napätia (ťahu) na vlákna dojde ku zvýšeniu orientácie ich vnútornej štruktúry a elektrických vlastností. Tento efekt sa s teplotou

zvyšuje, poprípade môže byť katalyzovaný malým množstvom elementárneho bóru vo vláknach. Takto možno dosiahnuť najvyšších hodnôt modulu pružnosti. Praktické prevedenie je veľmi citlivé na čistotu vysokoteplotného prostredia. Nad teplotu 2200 °C reaguje grafit aj s dusíkom, pri grafitizácii je teda využívaný vysokočistý argón alebo hélium. Grafitizácia prebieha pri teplotách 2000 – 3000 °C po dobu desiatok sekúnd za prítomnosti veľmi čistého argónu.

Elementárne zloženie grafitizovaného vlákna → > 99 % C [2].

5, Povrchové úpravy

Požadovaná kvalita vlákien závisí na východnom prekurzore a na technológii spracovania. O budúcich vlastnostiach uhlíkových vlákien rozhoduje východzí stav prekurzoru, tepelný režim spracovania a ťahové napätie používané pri tepelnom spracovaní vlákien. Na týchto faktoroch závisí aj rovnomernosť uhlíkových vlákien a reprodukovateľnosť ich vlastností. S rastúcim podielom grafitových rovín a stupňom ich orientácie rastie modul v ťahu, s rastúcim zaplnením a hustotou rastie modul pružnosti v ťahu a pevnosť uhlíkových vlákien. Zvýšenie povrchovej energie predstavuje čiastočnú oxidáciu povrchu uhlíkových vlákien za vzniku funkčných skupín. Tie sú schopné viazať pojiva silnejšími chemickými väzbami. Najčastejšie používaná je elektrolytická povrchová úprava [2,4].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 FORMULÁCIA PROBLÉMU

Táto diplomová práca je zameraná na problematiku tvorby povrchových úprav uhlíkových vlákien. V experimente bolo použitých sedem druhov uhlíkových vlákien. Zmeny pevnosti vlákien boli hodnotené na základe slučkového testu, ktorý bol prevedený na projekčnom mikroskope Lanameter MP3. Zmeny v zmáčaní jednotlivých druhov uhlíkových vlákien boli zistené vďaka optickému zariadeniu so softwarovým vybavením Lucia G. Morfológické zmeny povrchu vlákien po úpravách boli vyhodnotené na základe obrázkov z rastrovacieho elektrónového mikroskopu Vega. Bola využitá technika na katedre textilných materiálov a na katedre chémie TU v Liberci.

3.2 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH VLÁKIEN

Pre prevedenie experimentu boli použité nasledujúce skupiny vzorkou:

1. skupina: Vlákná Tenax – J – IMS 5131 vo forme multifilu obsahujúce 120000 monofilov vyrába TOHO RAYON CO.LTD (japonská spoločnosť). Vlákná sú vysoko pevné so stredne vysokou hodnotou modulu. Označenie cievky: Lot No 607 022.

2. skupina: Vlákná Tenax UTS 5631, ktoré obsahujú 12 000 monofilov. Jedná sa o rovnakú japonskú spoločnosť. Označenie cievky: Lot No 90 321.

3. skupina: Vlákná T 700S – 24K, obsahujúce 24 000 monofilov.

4. skupina: Vlákná Panex 35, maďarskej spoločnosti Zoltek.

5. skupina: Vlákná HYSOL – GRAFIL, britskej spoločnosti. Jedná sa o starší výrobok, dnešný názov je Grafil (americká firma).

6. skupina: Vlákná Celion 3000, americkej firmy CELANESE, v súčasnosti BASF. Označenie: Lot No 6711.

7. skupina: Vlákná Celion 6000, vyššie menovanej americkej firmy

Bolo použitých niekoľko druhov uhlíkových vlákien. Niektoré z nich už mali prevedenú elektrochemickú úpravu priamo od výrobcu. Vlákná nie sú spevnené zákrutom, sú vysoko pevné so strednou hodnotou modulu.

Fyzikálne vlastnosti vlákien sú uvedené v tabuľke.

TYP VLÁKNA	merná hmotnosť [kg/m]	pevnosť v ťahu [MPa]	modul pružnosti v ťahu [GPa]
Tenax 5131	1800		290
Tenax 5631	1800		240
T 700 - 24K	1800	4900	240
Panex 35	1810	3800	242
Hysol - grafil	1800	4270	228

Tab. 3.2.1: Fyzikálne vlastnosti niektorých vlákien.

Vlákná s elektrochemickou úpravou

TYP VLÁKNA	TENAX UTS 5631
Fyzikálne vlastnosti uvádzané výrobcom	
dĺžková hmotnosť [dtex]	0,666
merná hmotnosť [kg/m ³]	1800
modul pružnosti [GPa]	240

Tab. 3.2.2: Vlastnosti uhlíkových vlákien Tenax UTS 5631.

3.3 POSTUPY POVRCHOVÝCH ÚPRAV

3.3.1 Odstránenie lubrikácie

Pred samotným uskutočnením experimentu bolo potrebné zbaviť uhlíkové vlákno povrchovej úpravy tzv. sizingu, ktorý bol na vlákne nanesený výrobcom v technológií výroby vlákien.

1.stupeň čistenia: vlákna boli vyprané v dichlormetane (CH_2Cl_2) po dobu 15 minút a takto bol fyzikálne viazaný nános lubrikácie čiastočne odstránený. Po vypraní boli vlákna sušené v horkovzdušnej sušiarňi pri teplote 100°C po dobu jednej hodiny.

2.stupeň čistenia: kvôli lepšiemu odstráneniu lubrikácie sa na vlákna ešte nechala pôsobiť koncentrovaná kyselina sírová (H_2SO_4) po dobu 1 hodiny. Potom nasledovalo dôkladné premývanie v destilovanej vode po dobu 10 minút a opäť sušenie v horkovzdušnej sušiarňi pri teplote 100°C po dobu jednej hodiny.

Zvláštny spôsob úpravy bol prevedený u uhlíkových vlákien pôsobením amoniaku. Vyprané a očistené vlákna boli do amoniaku (NH_4OH) namočené po dobu jednej hodiny a potom sušené v horkovzdušnej sušiarňi po dobu pol hodiny pri teplote 100°C .

3.3.2 Elektrolytická oxidácia

Elektrolýza je termín označujúci chemické zmeny, ktoré nastávajú priechodom elektrického prúdu roztokom, ktorý obsahuje ionty. Stručne môže byť definovaná ako rozklad látky elektrickým prúdom.

Vložením dvoch elektród do roztoku elektrolytu a pripojením na zdroj napätia je do roztoku privádzaný resp. odvádzaný elektrický náboj. Elektróda, ktorou sú do sústavy elektróny privádzané, sa nazýva katóda (-) a elektróda, ktorou sú zo sústavy elektróny odvádzané sa nazýva anóda (+). Na katóde dochádza stále ku redukcii látok (látka elektróny prijíma) a na anóde dochádza ku oxidácii látok (látka elektróny stráca). Pri elektrolýze sa na katóde vždy vylučuje vodík alebo kov. Výsledky elektrolýzy závisia aj na materiále, z ktorého sú elektródy [16].

U povrchovej úpravy uhlíkových vlákien elektrolytickou oxidáciou boli ako elektródy použité uhlíkové vlákna. Elektrolytom bola kyselina sírová H_2SO_4 o koncentrácii 2 mol/l. Bola použitá aparátúra, ktorej jednotlivé časti obvodu sú: zdroj, voltmeter, ampérmeter. Pre elektrolyt bola použitá sklenená nádoba a jednotlivé elektródy boli rozdelené pomocou látky z textilného plátna na dva časti. Uhlíkové vlákna boli po ukončení elektrolýzy opláchnuté destilovanou vodou a ďalej sušené v horkovzdušnej sušiarňi pri teplote 100°C .

3.3.3 Elektrolytická polymerácia

Na uhlíkové vlákna bola nanosená vrstva vodivého polyméru, ktorý vykazuje vlastnú vodivosť. Ide o polyanilin. Je to bezfarebná na vzduchu tmavnúca kvapalina, málo rozpustná vo vode, neobmedzene miesiteľná s etanolom.

Po ukončení elektrolýzy boli uhlíkové vlákna sušené v horkovzdušnej sušiarňi pri teplote 100°C .

Polyanilinová kúpeľ:

anilín, $C_6H_5NH_2$ 4,5g

kyselina sírová, H_2SO_4 50g

destilovaná voda, H_2O 250g.

Tabuľka údajov o elektrolýze:

elektrolýza	POLYANILIN			
	t [s]	U [V]	I [A]	Q [A.s]
1	120	3,11	0,08	9,6
2	120	3,12	0,09	10,8
3	300	3,4	0,12	36

Tab. 3.3.1: Údaje o elektrolýze.

3.4 POUŽITÉ PRÍSTROJE

3.4.1 Obrazový analyzátor LUCIA G

Obrazový analyzátor LUCIA G je softwarový systém firmy Laboratory Imaging. Umožňuje spracovanie a analýzu binárneho alebo čiernobieleho obrazu.

Analyzovaný objekt je predstavovaný množinou bodov. K zobrazeniu obrazu používa program 752×548 obrazových bodov. Proces počítačovej prezentácie obrazu spočíva v kódovaní obrazu, kedy je celý nasnímaný obraz rozčlenený na jednotlivé veľmi malé obrazové elementy (pixely). Každý pixel je väčšinou v tvare obdĺžnika alebo štvorca a je prezentovaný číslom a rozmerom, ktoré udáva stupeň šedi daného mikroelementu (pixelu). U čiernobieleho obrazu nadobúda stupeň šedi jednotlivých pixelov hodnôt $<0; 1>$. Pokiaľ všetky pixely nadobúdajú hodnôt 0 alebo 1, potom sa jedná o tzv. binárny obraz, hodnoty v medzi sú rôznej stupni šedi. U farebných obrazov je každý pixel prezentovaný vektorom, ktorý udáva trojicu hodnôt. Hodnoty prezentujú zastúpenie troch základných farieb spektra (red, green, blue). Ide o tzv. RGB obrazy.

Vlastná obrazová analýza sa skladá zo štyroch po sebe nasledujúcich krokov:

snímanie obrazu \rightarrow transformácia obrazu \rightarrow segmentácia \rightarrow kvantifikácia.

Snímanie obrazu môže byť uskutočnené pomocou kamery, scanneru, atd.. Vzatý obraz je prevedený do číslícovej formy a nasleduje transformácia, ktorá môže byť bodová, lokálna, globálna alebo vyššieho stupňa. Kľúčovým krokom analýzy býva segmentácia, pri ktorej dochádza ku oddeleniu obrazov na pozadí. Záverečným krokom je kvantifikácia, pomocou ktorej získame nami požadované hodnoty (dĺžku, obvod, plochu, uhol) [12].

Pomocou obrazovej analýzy Lucia G boli namerané uhly zmáčania uhlíkových vlákien.

Testovanými kvapalinami boli:

- ◆ glycerín,
- ◆ formamid,
- ◆ ethylénglykol.

Príprava vzorku a meranie kontaktného uhlu

Na vopred pripravený papierový rámček bolo nalepené napnuté elementárne vlákno. Na povrchu vzorku bola vytvorená kvapka. Pripravený preparát bol vložený pod svetelný mikroskop Nikon, ktorý bol prepojený so systémom Lucia G. Z dôvodu zaostrenia bolo potrebné nastaviť vhodnú vzdialenosť a zriadiť osvetlenie. Najprv bolo použité zväčšenie 10x. Pri nájdení pozorovaného objektu (kvapky) sa použilo následovne zväčšenie 20x a potom 50x. Nasledovalo vzatie obrazu a uloženie vzatého obrazu do pamäte počítača. Vzaté obrazy boli použité pre meranie kontaktných uhlov. Najprv bola vyvolená príslušná kalibrácia príkazom kalibrácia z ponuky meranie, potom bola vybratá funkcia uhol. K určeniu uhlu boli použité dve priamky, jednu predstavovala dotyčnica k obrysu kvapky v mieste styku hranice kvapky a vzorku, druhú povrch vzorku, na ktorom bola kvapka vytvorená.

Získané hodnoty kontaktných uhlov boli prevedené na cosiny uhlov.

Zhodnotenie metódy

Príprava preparátu nebola veľmi jednoduchá. Bolo potrebné ojednotiť elementárne vlákno zo zväzku vlákien. Po ojednocení bolo vlákno potrebné umiestniť a vlepíť do papierového rámčeka bez akéhokoľvek dotyku vlákna uprostred rámčeka. Pri meraní uhlu zmáčania záležalo na správnom preložení priamok cez kvapku. U formamidu a ethylénglykolu dochádzalo ku rýchlemu vyparovaniu kvapky a z toho

dôvodu bolo potrebné vyhľadať kvapku správnej veľkosti a nasnímať ju čo najrýchlejšie. Veľkosť hľadanej kvapky bola 3 –5 násobkom priemeru vlákna.

Rýchlosť vyparovania kvapky:

- ♦ glycerín – kvapka sa nevyparovala,
- ♦ formamid –kvapka zmizla v rozmedzí 5 –15s,
- ♦ ethylénglykol – kvapka zmizla v rozmedzí 10 – 30s.

3.4.2 Rastrovací elektrónový mikroskop Vega

Rastrovací elektrónový mikroskop Vega na Katedre textilných materiálov slúži ku skúmaniu povrchov najrôznejších objektov pri veľkom zväčšení s veľkou hĺbkou ostrosti a následnému zaznamenávaniu a archivovaniu zväčšených obrazov v štandardnom obrazovom formáte. Program pracuje s rozlíšením 512×512 pixelov.



Obr. 3.4.1: Rastrovací elektrónový mikroskop VEGA.

Systém Vega sa skladá zo štyroch základných jednotiek:

- ♦ fyzikálna časť,
- ♦ elektronika,
- ♦ počítač,
- ♦ software.

Vo fyzikálnej časti mikroskopu vzniká obraz povrchu vzorku. Vzorka je umiestnený v komore mikroskopu, kde môže byť polohovaný pomocou manipulátora.

Fyzikálna časť obsahuje tieto bloky:

- ❑ optický systém – tubus,
- ❑ detekčný systém,
- ❑ komoru s manipulátorom,
- ❑ vákuový systém.

Elektronická časť mikroskopu zaisťuje napájanie, ovládanie fyzikálnej časti, zosilovanie a predávanie signálov počítaču. Je zložená z týchto jednotiek:

- ❑ vákuová elektronika,
- ❑ komunikačný modul,
- ❑ rastrovací generátor,
- ❑ prúdové zdroje,
- ❑ zdroj urýchľovacieho napätia,
- ❑ malé vysokonapäťové zdroje.

Počítač spolu s príslušným softwarom je riadiacou jednotkou celého mikroskopického systému [13].

Základné funkcie mikroskopu spočívajú v získaní zväčšeného obrazu preparátu.

Preparáty sú najprv nalepené na pracovný stolček a potom sú umiestnené do zariadenia SCD 030, kde prebehne ich naprášenie tenkou vrstvou (10 – 30 nm) Au/Pa (popr.: Au, Cr, Al) [14]. Takto pripravené preparáty sú umiestnené do komory. Z rozžhavenej katódy (wolframového drôtu) vyletujú elektróny, ktoré sú spracované Wehneltovým valcom a elektromagnetickými šošovkami. Lúč primárnych elektrónov dopadá na povrch preparátu do hĺbky 10 nm (pohybuje sa po riadkoch preparátu – rastruje) a odráža sekundárne elektróny, ktoré sú snímané sondou, ďalej sú prevádzané v elektronickej časti na videosignál a zobrazené na obrazovke monitoru. Získaný obraz je možné ďalej upravovať príkazmi až na nami požadovaný obraz.

Parametre prístroja:

rozlíšenie:	3,5 nm,
zväčšenie:	20 – 500 000,
urýchľovacie napätie:	0,5 – 30 kW.

Pracovné podmienky:

teplota okolia: 15 - 30°C,
relatívna vlhkosť: 40 – 80%,
tlak vzduchu: 86 – 106 kPa [10].

Zhodnotenie metódy

Je potrebné opatrne manipulovať s preparátom, aby sa neodstránilo naprášenie. V opačnom prípade by mohlo dôjsť ku vzhľadovým nezrovnalostiam pri identifikácii povrchových zmien na vlákne. Táto metóda si vyžaduje trpezlivosť pri vyhladzovaní obrazu do konečného stavu.

3.4.3 Lanameter MP3

Lanameter je projekčný mikroskop s matnicou, na ktorej je otočná stupnica s milimetrovým delením. Bol na ňom prevedený test pre stanovenie priemeru, pevnosti a ťažnosti uhlíkových vlákien.

Príprava vzorkov a meranie priemeru slučky

Zo zväzku uhlíkových vlákien bolo oddelené elementárne vlákno. Na pripravené podložné sklíčko bola kvapnutá kvapky glycerínu, do ktorej bolo vlákno vložené tak, aby vytváralo slučku. Takto pripravené vlákno bolo zaťažené krycím sklíčkom, ktoré zabráňovalo opätovnému narovnaniu vlákna.

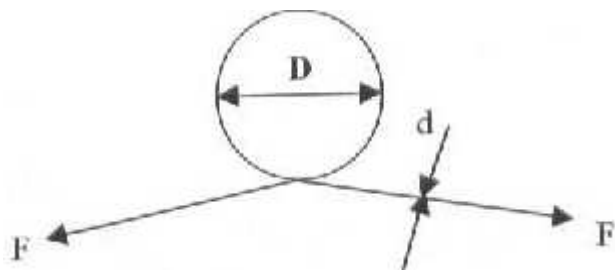
Lanameter slúžil zároveň ku nameraniu priemerov vlákien. Pri meraní priemeru vlákien bolo použité zväčšenie 10 x (1 mm na matnici odpovedá 4 μm).

U slučkového testu bolo použité zväčšenie 5 x (1mm na matnici odpovedá 12,5 μm). Po vložení preparátu sa na matnici zobrazila vytvorená slučka, ktorá bola pomocou prstov rúk ťahaná silou F až do okamžiku kritického priemeru D . Ten bol odčítaný na stupnici.

Stanovenie pevnosti a ťažnosti

Vlákno je možné ohnúť do určitého kritického priemeru, ktorý nám stanovuje slučkový test. Pevnosť na veľmi krátkej dĺžke môžeme stanoviť, pokiaľ poznáme modul a priemer vlákna d [15].

Na obrázku 3.4.2 je znázornenie slučkového testu.



Obr. 3.4.2: Znázornenie slučkového testu.

Zhodnotenie metódy

Metóda slučkového testu si vyžaduje veľkú trpezlivosť. Uhlíkové vlákno je krehké a jemné a už samotné oddelenie elementárneho vlákna zo zväzku vlákien nie je veľmi jednoduché. Vlákno je umiestnené na sklíčko s následným vytvorením slučky. Pri ťažovaní slučky je nutné s vláknom zachádzať veľmi opatrne a postupovať čo najpomalšie, aby sme boli schopní zachytiť okamžik, kedy sa slučka dostáva do kritického priemeru.

Vzťahy pre výpočet:

$$\delta = E * \varepsilon = 1,43 * E (d/L), \quad (3.4.1)$$

$$\varepsilon = \delta/E, \quad (3.4.2)$$

kde δ [GPa] je pevnosť monofilu v slučke, E [GPa] je modul pružnosti, d [mm] je priemer vlákna, L [mm] je výška slučky a ε [%] je ťažnosť do pretrhnutia (deformácia).

3.5 ZOZNAM VZORKOU PRI MERANÍ

Okrem zosnímania obrázkov jednotlivých druhov vlákien na REM Vega boli na lanometri namerané hodnoty priemerov vlákien a priemerov slučky a na OA Lucia hodnoty cosinov uhlov u týchto vzorkou:

Vzorka A: (skupina vzorkou 1), pôvodné neočistené vlákna.

Vzorka B: (skupina vzorkou 1), vlákna vyprané v dichlormetane CH_2Cl_2 (1.stupeň čistenia).

Vzorka C: (skupina vzorkou 1), vlákna očistené ešte pomocou koncentrovanej kyseliny sírovej H_2SO_4 (2.stupeň čistenia).

Vzorka D: (skupina vzorkou 1), vzorka po expozícii amoniaku NH_4OH .

Vzorka E: (skupina vzorkou 1), vzorka po kúpeli v polyanilíne (viz. tab. 3.3.1).

Vzorka F: (skupina vzorkou 2), pôvodné vlákna Tenax UTS 5631 upravené výrobcom.

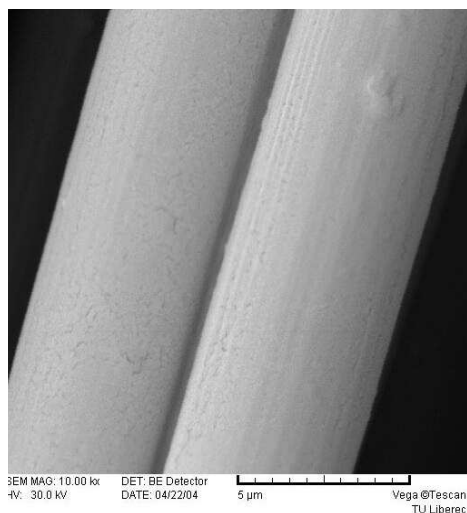
Vzorka G: (skupina vzorkou 3), pôvodné vlákna T 700 – 24 K upravené výrobcom.

Vzorka H: (skupina vzorkou 4), pôvodné vlákna Panex 35 upravené výrobcom.

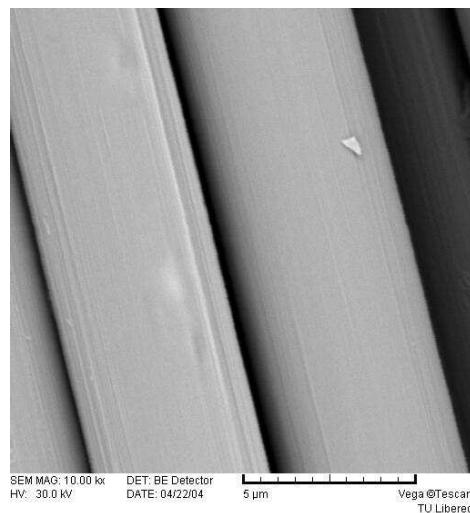
4 VÝSLEDKY A DISKUSIE

4.1 VZHĽAD POVRCHU UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN

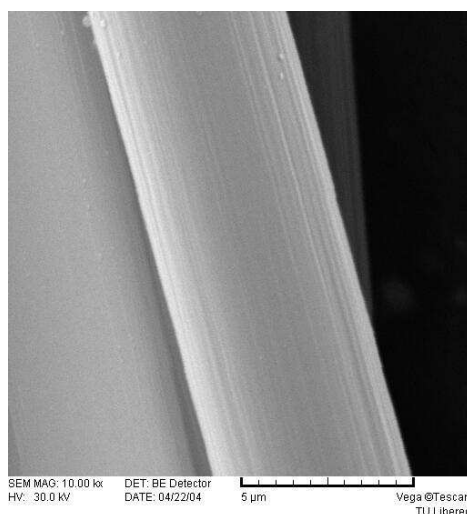
Uhlíkové vlákna boli skúmané rastrovacou elektrónovou mikroskopiou na prístroji REM Vega fyzikálne – optickou metódou. Nasledujúce obrázky zobrazujú vzhľad pôvodných neočistených uhlíkových vlákien *A* (obr. 4.1.1), vzhľad vypraných uhlíkových vlákien v dichlormetane *B* (obr. 4.1.2), vlákna očistené pomocou koncentrovanej kyseliny sírovej *C* (obr. 4.1.3), pôvodné vlákna *F* (obr. 4.1.4), pôvodné vlákna *G* (obr. 4.1.5) a pôvodné vlákna *H* povrchovo upravené od výrobcu (obr. 4.1.6).



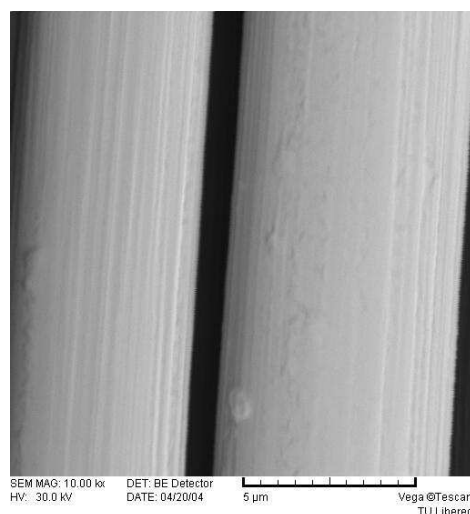
Obr. 4.1.1



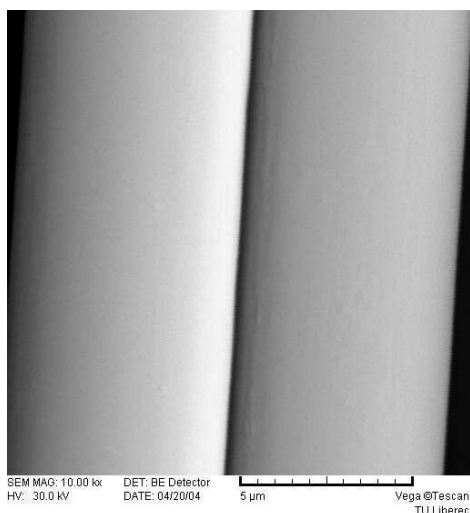
Obr. 4.1.2



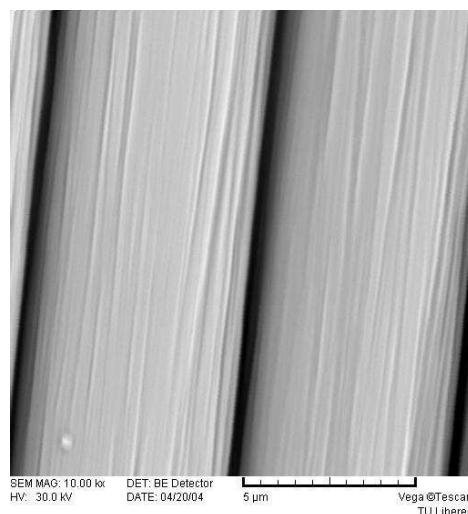
Obr. 4.1.3



Obr. 4.1.4



Obr. 4.1.5



Obr. 4.1.6

Pomocou vyššie uvedených obrázkov môžeme sledovať postupné odstránenie lubrikácie a vzhľadové zmeny povrchu vlákien. Pôvodné vlákna mali na sebe nános lubrikácie (obr. 4.1.1), ktorý bolo potrebné odstrániť. Ďalej boli vlákna čiastočne očistené vypraním v dichlormetane (obr. 4.1.2), kde už môžeme pozorovať rozdiel v čistote povrchu. U vlákien očistených ešte pomocou koncentrovanej kyseliny sírovej (obr. 4.1.3) je viditeľný rozdiel vzhľadu povrchu vplyvom pôsobenia povrchovej úpravy. Podstatným faktom je mierne zníženie priemeru takto upravených uhlíkových vlákien (tab. 4.1.1).

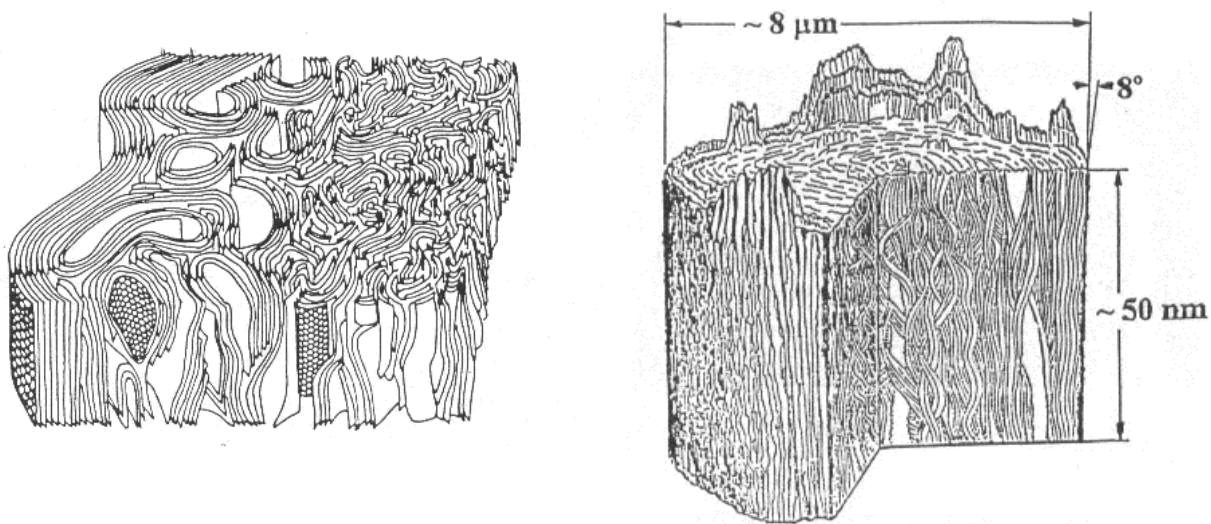
Nasledujúce uhlíkové vlákna (*F*, *G*, *H*) boli povrchovo upravené priamo od výrobcu. Od vyššie uvedených vlákien sa líšia nielen väčšími hodnotami priemeru, ale tiež rozdielnou štruktúrou povrchu. Vlákna (obr. 4.1.4) sú vzhľadovo veľmi podobné pôvodným vláknam *A*, no môžeme na nich sledovať viditeľnejšie ryhovanie. Veľmi hladký a jemný povrch majú vlákna *G* (obr.4.1.5). Zreteľne sa prehlbujúce drážky a výrazne drsnejší povrch pozorujeme u štruktúry vlákien *H* (obr. 4.1.6).

Tab. 4.1.1 nám umožňuje prehľad priemerov jednotlivých uhlíkových vlákien:

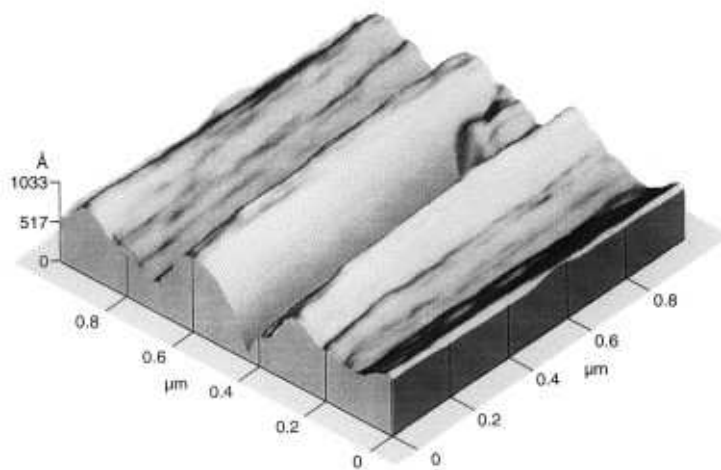
vzorka	A	B	C	F	G	H
priemer vlákna [μm]	4,9	4,867	4,85	6,433	6,4	7,3

Tab. 4.1.1: Namerané priemery jednotlivých druhov vlákien.

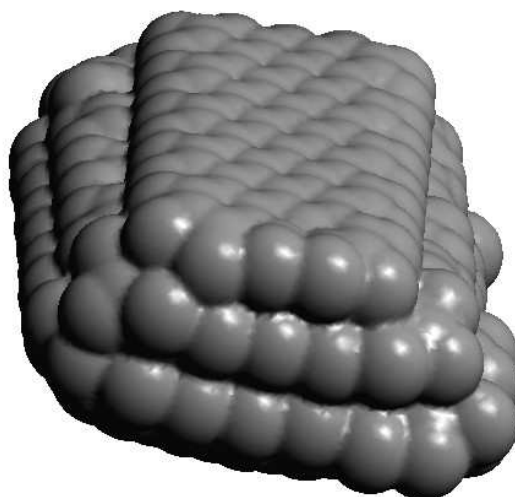
Znázornenie trojrozmerného modelu uhlíkového vlákna a priestorový model podľa Diefendorfa je na obr. 4.1.7.



Obr. 4.1.7: Trojrozmerný model uhlíkového vlákna [18] (vľavo) a priestorový model štruktúry vysokomodulového uhlíkového vlákna podľa Diefendorfa [19] (vpravo).



Obr. 4.1.8: Povrch uhlíkových vlákien získaný pomocou AFM – mikroskopia atómových síl [21].

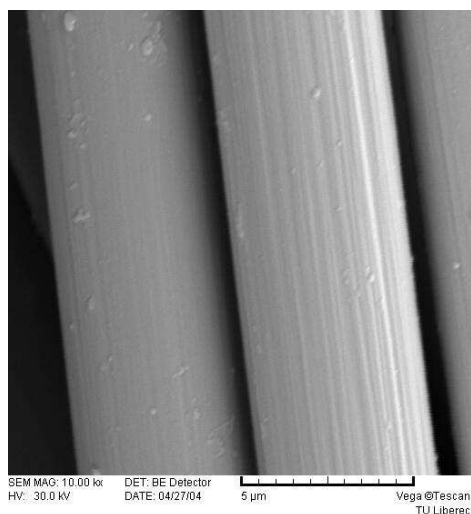


Obr. 4.1.9: Model povrchovej vrstvy uhlíkových pásov vytvárajúcich vyvýšenú časť nad ryhou (modelovane v software Chem3D fy Cambridge Soft).

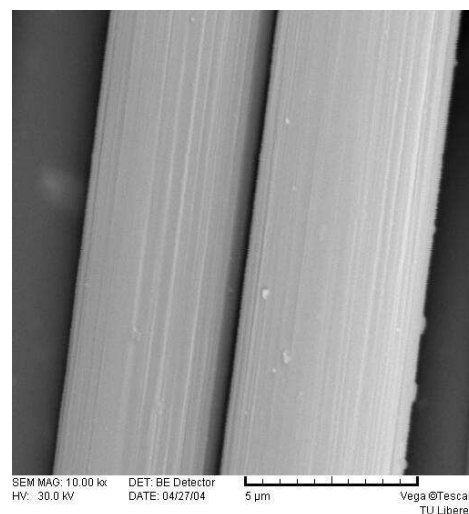
Obrázky 4.1.7 až 4.1.9 vysvetľujú vzhľad povrchu uhlíkových vlákien. Modely ukazujú, akým mechanizmom vznikajú na povrchu uhlíkových vlákien ryhy a ďalej tiež, že povrch vlákien je lepšie zrovnaný a usporiadaný než stred vlákna. Hĺbka rýh je radovo 10 až 50 nm, vzdialenosť grafenových rovín v mriežke grafitu je 0,335 nm, to znamená, že hĺbka ryhy odpovedá 30 až 150 vrstvám grafenových rovín. Vzdialenosť rýh je 100 až 500 nm, čo pri dĺžke väzby uhlík - uhlík 0,142 nm (šírka hexagonálnej plochy 0,242 nm) znamená zhruba 400 až 2000 spojených benzénových jadier vedľa seba. Obrázky povrchu vlákien sú veľmi podobné skôr publikovaným [17, 22]. Ak porovnáme jednotlivé typy vlákien podľa výrobcov, potom je zrejmé, že vlákno *G* (T 700 S) je veľmi rovnomerne pokryté lubrikáciou tak, že ryhy sú takmer nezreteľné, vlákno *H* (Panex 35) má povrch s hrubšími ryhami a s veľmi nepravidelným nánosom lubrikácie.

Zvláštny spôsob úpravy prevedený na očistených vláknach pôsobením amoniaku je znázornený na obr. 4.1.10, ktorý je podobný uhlíkovým vláknam očisteným pomocou koncentrovanej kyseliny sírovej *C*.

Elektrolytickou oxidáciou neboli spôsobené zreteľné zmeny na vláknach, ktoré slúžili ako katóda, pretože ku oxidácii dochádzalo na anóde. Uhlíkové vlákna z katódy, ktoré sú na obr. 4.1.11 sa preto vzhľadovo javia tiež zhodne s očistenými vláknami *C*.



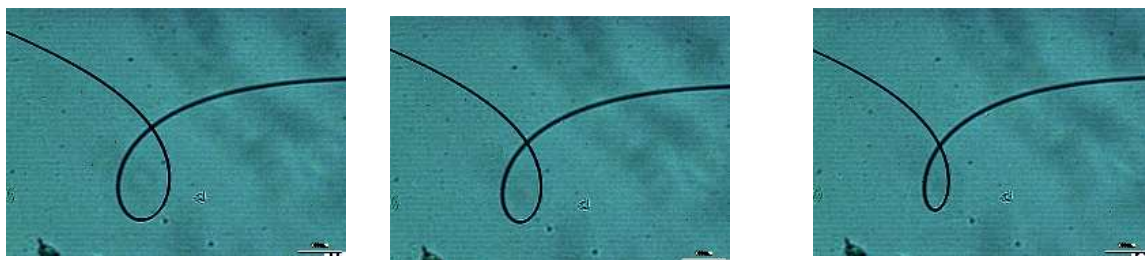
Obr. 4.1.10



Obr. 4.1.11

4.2 PEVNOSŤ VLÁKIEN PO POVRCHOVÝCH ÚPRAVÁCH

Na lanometri MP3 boli pomocou slučkového testu namerané priemery slučky, z ktorých bola vyrátaná pevnosť a ťažnosť vlákien. Názorné zobrazenie postupného zaťažovania slučky, kde pomocou prstov rúk boli uťahované konce vlákien až do kritického priemeru, kedy sa vlákna pretrhli je na obr. 4.2.1.



Obr. 4.2.1: Znázornenie postupného zaťažovania slučky z OA Lucia G.

Vypočítané hodnoty z priemerov slučiek sú uvedené v tab. 4.2.1.

vzorka	pevnosť [GPa]	ťažnosť [%]
A	12,19	4,20
B	14,42	4,98
C	11,05	3,81
D	11,43	4,40
E	9,92	4,03
F	10,56	4,86
G	9,67	3,42
H	11,76	3,94

Tab. 4.2.1: Tabuľka hodnôt vypočítaných z priemerov slučky.

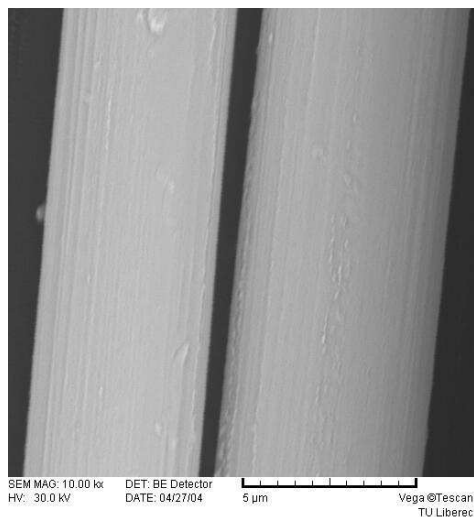
Z vypočítaných hodnôt (tab. 4.2.1) vidíme, že uhlíkové vlákna zbavené lubrikácie strácajú na pevnosti. Vlákna *B* neboli dôkladne očistené (vyprané v dichlormetane) a preto sa u nich ešte neobjavuje zníženie pevnosti, ktoré je ale viditeľné u vlákien *C* (pôsobenie koncentrovanej kyseliny sírovej), ktoré prešli dvomi stupňami čistenia. Ďalšie zníženie pevnosti je viditeľné u vlákien *D* (extrakcia v amoniaku). Ku zníženiu pevnosti došlo aj u vlákien *E*, ktoré boli elektrolyzované v polyanilínovej kúpeli. Povrch očistených vlákien je nechránený a neustálym manipulovaním sú vlákna opotrebované a viac sa ničia.

Vlákna s vysokou pevnosťou *H* patria zároveň medzi vlákna najviac ryhované a nemajú na sebe zreteľnú vrstvu lubrikácie. Pri oddeľovaní elementárnych vlákien nedochádza ku takému poškodeniu, ako u vlákien *G* s veľmi hladkým povrchom a súvislou vrstvou lubrikácie. Vlákna *F* sú vzhľadovo aj pevnostne podobné pôvodným vláknam *A*. Sú to vlákna od rovnakého výrobcu a z tej istej suroviny.

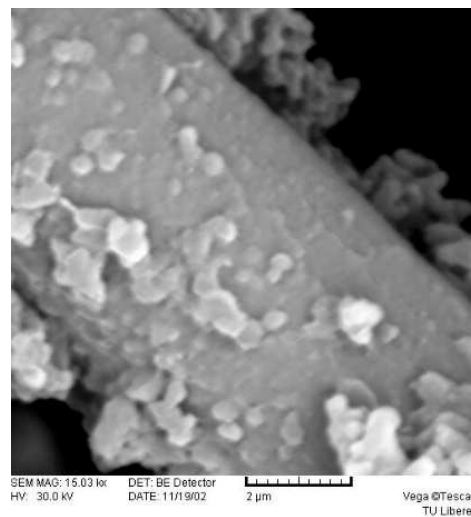
Pre porovnanie boli použité hodnoty:

pevnosť pôvodných vlákien 12,52; pevnosť očistených vlákien 10,30; pevnosť vlákien pri oxidácii 250° C je 8,7; pevnosť pri 450° C je 6,94; pevnosť pri 500° C je 5,91; u anódy je to 6,41 a u katódy 9,78 (hodnoty pevnosti sú uvedené v [GPa]) [17]. Z hodnôt je tiež zreteľné, že pri väčšej manipulácii s vláknami dochádza ku zníženiu pevnosti.

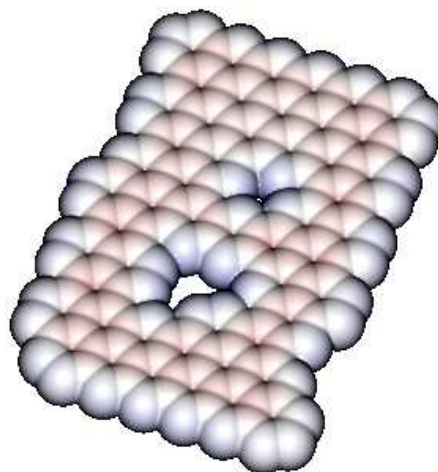
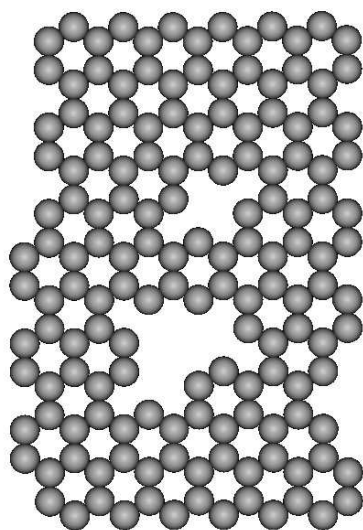
Na obr. 4.2.2 sú znázornené uhlíkové vlákna, ktoré prešli dvomi stupňami čistenia a v polyanilínovom kúpeli boli po dobu 120 s vystavené elektropolymerácii. Sú porovnávané s uhlíkovými vláknami toho istého typu s dobou pôsobenia oveľa dlhšou (obr. 4.2.3).



Obr. 4.2.2

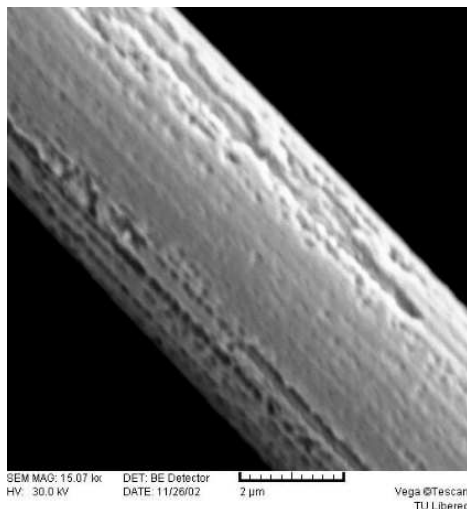


Obr. 4.2.3



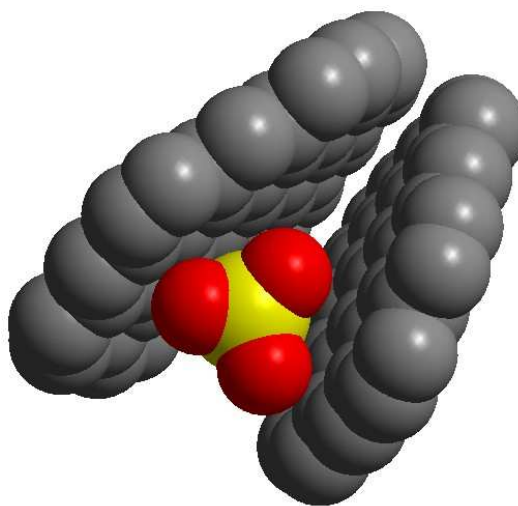
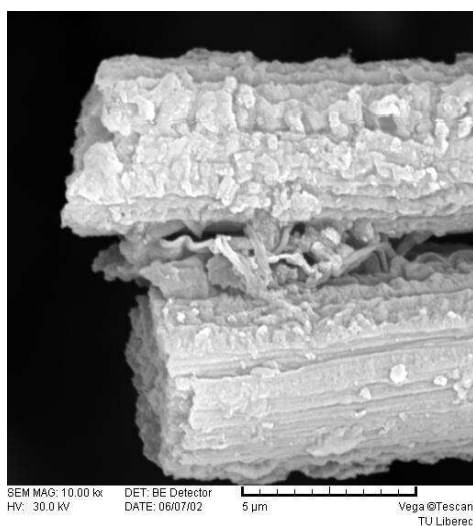
Obr. 4.2.4: Modely „vykusovania“ uhlíkov z grafenového pásu pri anodickej oxidácii (modely zhotovené pomocou software ChemSketch 5,0 a ViewerLite 5,0).

Or. 4.2.5 znázorňuje porušenie povrchu vlákien oxidáciu, kde dochádza ku vykurovaniu okrajov.



Obr. 4.2.5

Pri oxidácii dochádza ku vykurovaniu krajných uhlíkov. Elektrolýza musí prebiehať opatrne, pretože pri nej môže dochádzať ku tzv. interkalácii. Molekuly síranového iontu sa dostávajú medzi grafenové roviny (obr. 4.2.5), oddávajú ich a umožňujú ďalšie poškodenie povrchu a tým aj zníženie pevnosti) [23]. Tohto javu sa v praxi využíva pri výrobe tzv. pružného grafitu [24].



Obr. 4.2.6: Narušenie koncov vlákien interkaláciou pri elektrolýze, SEM snímok, prenesený náboj pri elektrolýze cca 400 C (vľavo), model interkalácie, (vpravo).

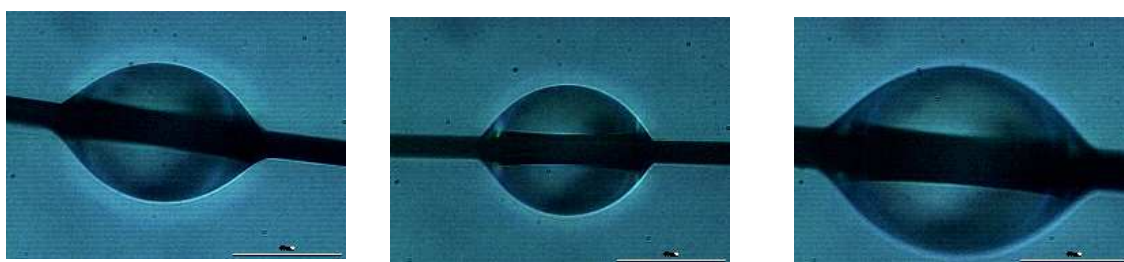
4.3 ZMENA ZMÁČAVOSTI UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN

Kvapky boli 3 až 5 násobne väčšie ako samotný priemer vlákien. Glycerín bol jedinou kvapalinou, ktorá sa pri meraní nevyparovala. Formamid sa vyparoval veľmi rýchlo a preto výsledky cosinov uhlov zmáčania nie sú také dôveryhodné a u vlákien *D* a *E* už neboli u tejto kvapaliny merané.

. Uhol zmáčania uhlíkových vlákien v glyceríne, formamide a ethylénglykole bol meraný pomocou obrazového analyzátoru Lucia G.

Boli premeriavané vlákna pôvodné *A*, vyprané v dichlormetane *B*, očistené pomocou koncentrovanej kyseliny sírovej *C*, vlákna extrahované v amoniaku *D*, ďalej vlákna s vrstvou polyanilinového elektropolymeru *E* a vlákna vopred povrchovo upravené od výrobcu *F*, *G* a *H*.

Kvapky glycerínu nanesené na uhlíkových vláknach sú znázornené na obr. 4.3.1.



Obr. 4.3.1: Kvapky glycerínu na vláknach z OA Lucia G. Po rade: pôvodné vlákno A, vyprané vlákno v dichlormetane B, vlákno očistené pomocou koncentrovanej kyseliny sírovej C.

Očistené uhlíkové vlákna mali oproti pôvodným vláknam lepšiu zmáčavosť, čo možno vysvetliť odkrytím funkčných skupín, ktoré sú tak lepšie prístupné pre zmáčanie v kvapalinách. Môžu sa tak vytvárať vodíkové väzby. U nevyčistených vlákien sú naopak funkčné skupiny zakryté lubrikáciou.

Prehľadne sú uvedené hodnoty cosinov uhlov zmáčania v tabuľke 4.3.1.

vzorka	cosiny uhlov zmáčania		
	glycerín	formamid	ethylénglykol
A	0,651	0,776	0,734
B	0,693	0,766	0,766
C	0,705	0,809	0,808
D	0,835		0,858
E	0,870		0,852
F	0,822	0,826	0,826
G	0,778	0,808	0,782
H	0,824	0,839	0,799

Tab. 4.3.1: Hodnoty cosinov uhlov zmáčania.

Pre porovnanie výsledkov merania boli použité hodnoty pre to isté vlákno z práce [20], kde cosinus uhlov zmáčania v glyceríne vyšiel 0,8289, čo sa od nameranej hodnoty u vlákien F líši nepatrne. V porovnaní s prácami [17, 25] boli nájdené odchýlky v nameraných uhloch zreteľnejšie, ale bol tu použitý iný spôsob odrátavania uhlov zmáčania – nie kvapka na vlákne, ale vlákno dotýkajúce sa kvapky.

4.4 URČENIE POVRCHOVEJ ENERGIE

Na základe nameraných kontaktných uhlov zmáčania Θ povrchu uhlíkových vlákien získaných z OA Lucia G môžeme vypočítať kritickú povrchovú energiu vlákien.

4.4.1 Neumannova metóda

Pri tejto metóde bola použitá rovnica:

$$\cos \Theta = -1 + 2 \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_L} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-0,0001247(\gamma_L - \gamma_s)^2}, \quad (4.4.1)$$

ktorá bola položená rovná nule. Riešenie spočívalo v dosadení hodnôt $\cos \Theta$ a γ_L a postupnom dosadzovaní za γ_C v predpokladanom rozsahu hodnôt po 0,01 mJ/m². Grafickým vynesением závislostí funkcií a v mieste ich priesečníku s osou x bola určená hodnota γ_C .

4.4.2 Girifalcova a Goodova metóda

Na základe známych hodnôt povrchového napätia kvapaliny a kontaktného uhlu je možné kritickú povrchovú energiu určiť z nasledujúcej rovnice:

$$\gamma_c = \frac{1}{4} \gamma_L (1 + \cos \Theta)^2. \quad (4.4.2)$$

Z povrchových napätí kvapalín a ich kontaktných uhlov s danými materiálmi boli vypočítané kritické povrchové energie materiálov podľa rovnice 4.4.1. Získali sme tri hodnoty kritických povrchových energií, keďže sme použili tri kvapaliny. Výsledná hodnota kritickej povrchovej energie bola stanovená aritmetickým priemerom týchto hodnôt.

4.4.3 Wuova metóda

Pri použití tejto metódy sa vychádzalo z rovnice:

$$\cos \Theta = 1 + \left(\gamma_c^{0,5} / \gamma_L^{1,5} \right) (\gamma_c - \gamma_L), \quad (4.4.3)$$

ktorá bola riešená približnou metódou: rovnicu sme položili rovnú nule a postupným dosadzovaním za γ_c v predpokladanom rozsahu hodnôt bola určená hodnota v bode $y = 0$ (priesečník krivky s osou x), ktorá nám udala hodnotu kritického povrchového napätia γ_c [32].

Hodnoty vypočítaných povrchových energií (tab. 4.4.1) sú zrovnateľné s predchádzajúcimi prácami [17, 20, 25].

V zahraničnej literatúre bol nájdený jeden odkaz na podobný typ uhlíkových vlákien AS, no meranie aj výpočet boli prevádzané inou metódou (meranie Wilhelmyho síl pri zmáčaní, Kaelbleho výpočet), výsledky povrchovej energie pre priemyslovo upravené vlákno sú $56,6 \pm 3,5 \text{ mJ/m}^2$, teda sa prekrývajú s mojimi výsledkami s výpočtom podľa Neumanna.

Hodnoty povrchových energií u jednotlivých vzorkou uhlíkových vláken sú zhromaždené v tab. 4.4.1.

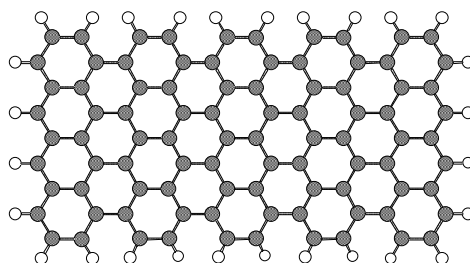
vzorka	hodnota povrchovej energie [mJ/m ²]		
	podľa Neumanna	podľa Wu-a	podľa Girifalca-Gooda
A	46,9 ± 1,0	31,7 ± 0,8	43,6 ± 0,8
B	48,6 ± 1,2	37,9 ± 0,9	45,9 ± 0,9
C	49,1 ± 1,0	39,3 ± 0,8	46,5 ± 0,8
D	54,9 ± 0,5	51,7 ± 0,5	53,9 ± 0,5
E	56,6 ± 0,4	54,4 ± 0,4	53,9 ± 0,4
F	54,3 ± 0,8	50,6 ± 0,8	53,1 ± 0,8
G	52,3 ± 0,6	46,8 ± 0,6	50,6 ± 0,6
H	54,4 ± 0,6	50,8 ± 0,6	53,2 ± 0,6

Tab. 4.4.1: Hodnoty povrchovej energie vzorkou uhlíkových vláken.

4.5 ENERGETIKA POVRCHU

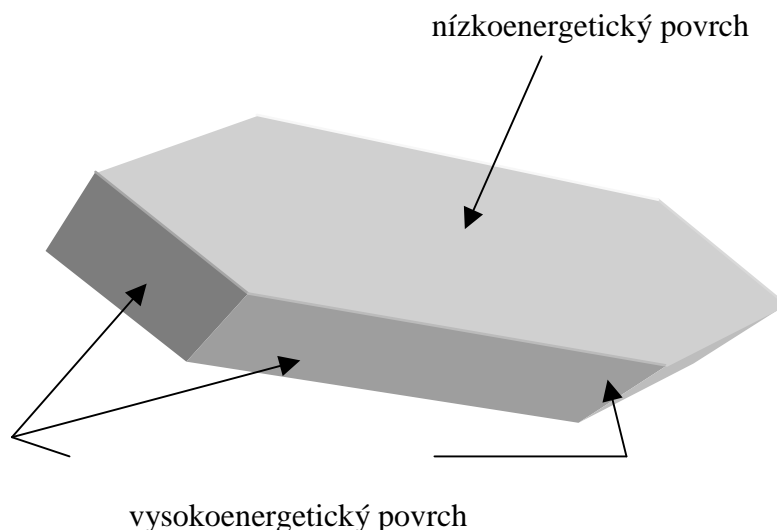
Uhlíkové vlákna vykazujú vo svojej štruktúre turbostraticky usporiadané grafénové pásy zložené z uhlíkových atómov v hybridizácii sp^2 . Na povrch vystupujú grafénové roviny orientované väčšinou súbežne s rovinou povrchu vláken. Môžeme predpokladať, že povrch uhlíkových vláken je väčšinou tvorený π -elektrónovými systémami grafénových rovín a sčasti koncovými ("rohovými") uhlíkmi grafénových pásov s jedným väzbovo nevysýteným sp^2 orbitálom.

Zjednodušene sú grafénové roviny znázornené na obr. 4.5.1.



Obr. 4.5.1: Schéma grafénovej roviny s koncovými uhlíkmi (plné krúžky znázorňujú atómy uhlíku, prázdne krúžky znázorňujú nevysýtený orbitál).

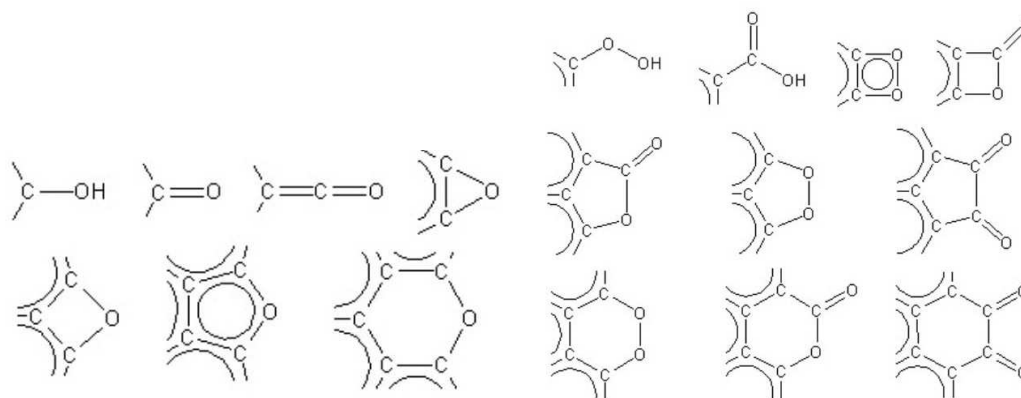
Odpudivými silami sa vyznačujú π -elektrónové systémy, no nevysytený koncový orbitál sp^2 okolné molekuly k vytvoreniu chemickej väzby priťahuje. Rozloženie povrchových energií na monokryštále grafitu je znázornené na obr. 4.5.2.



Obr. 4.5.2: Povrchové energie na monokryštále grafitu.

Hodnota povrchovej energie hladkých povrchov uhlíkových vlákien sa blíži ku 30 mJ/m^2 . Táto hodnota je nízka pre adhéziu s polymérnymi pojivami (hlavne epoxidovými živcami), ktoré sú najbežnejšou matricou v polymér - uhlíkových kompozitách. Preto je povrch uhlíkových vlákien opatrne oxidovaný tak, aby na ňom zostali chemické funkčné skupiny, ktoré zvýšia povrchovú energiu uhlíkových vlákien a zároveň svojou reaktivitou umožnia väzbu živíc.

Funkčné skupiny na uhlíkových vláknach podľa počtu atómov kyslíka sú zobrazené na obr. 4.5.3.

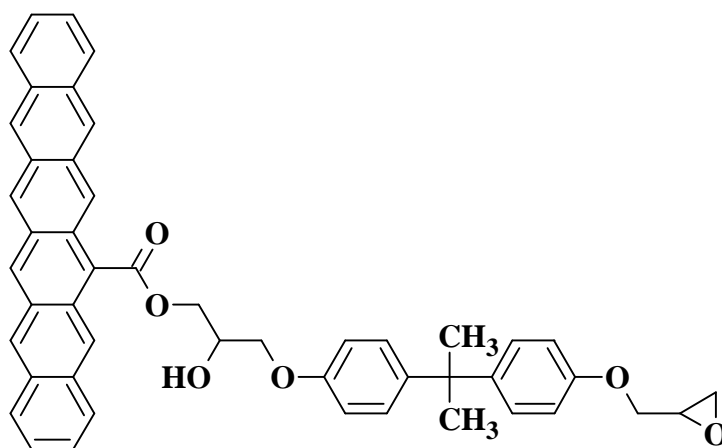


Obr. 4.5.3: Funkčné skupiny na uhlíkových vláknach, obsahujúce jeden atóm kyslíka (vľavo) a dva atómy kyslíka (vpravo).

Obr. 4.5.3 ukazuje veľkú pestrosť možností väzby kyslíku na povrchu vlákien. Obecné sa predpokladá predovšetkým prítomnosť hydroxylových a karboxylových ($-OH$, $-COOH$) skupín. Pokiaľ sú pri elektrolytickej oxidácii použité ako elektrolyt amónne soli, môžu vznikať aj skupiny obsahujúce dusík, ako $-NH_2$, alebo $-CONH_2$, teda aminové alebo amidové skupiny [26]. V novšej literatúre bola navrhnutá chemická modifikácia povrchu uhlíkových vlákien [27] pomocou amoniaku. Podľa tejto práce sme vyskúšali vplyv amoniaku na bežne upravené očistené vlákna a zistili sme, že už po relatívne krátkej dobe dôjde i ku zvýšeniu povrchovej energie, čo je v súlade so závermi týchto autorov, ktorí zistili vyššiu adhéziu pevnosť kompozitov s takto upravenými vláknami.

Lubrikácia alebo tiež v anglických prácach „sizing“ ovplyvňuje energetiku povrchu svojou prítomnosťou, pretože sa môže viazať chemicky na povrchové funkčné skupiny a vytvoriť tak pevnejšiu väzbu s povrchom uhlíkových vlákien. Pojivo, ktoré spojuje vlákna do kompozitu, má potom interakciu s koncami molekúl, ktoré sú veľmi podobné s molekulami pojiva. Povrchová energia takto upraveného vlákna je potom takmer rovnaká s povrchovou energiou pojiva a môže vzniknúť najsilnejšia fyzikálna väzba.

Na obr. 4.5.4 je znázornený model väzby epoxidu s karboxylovou skupinou na povrchu uhlíkového vlákna.

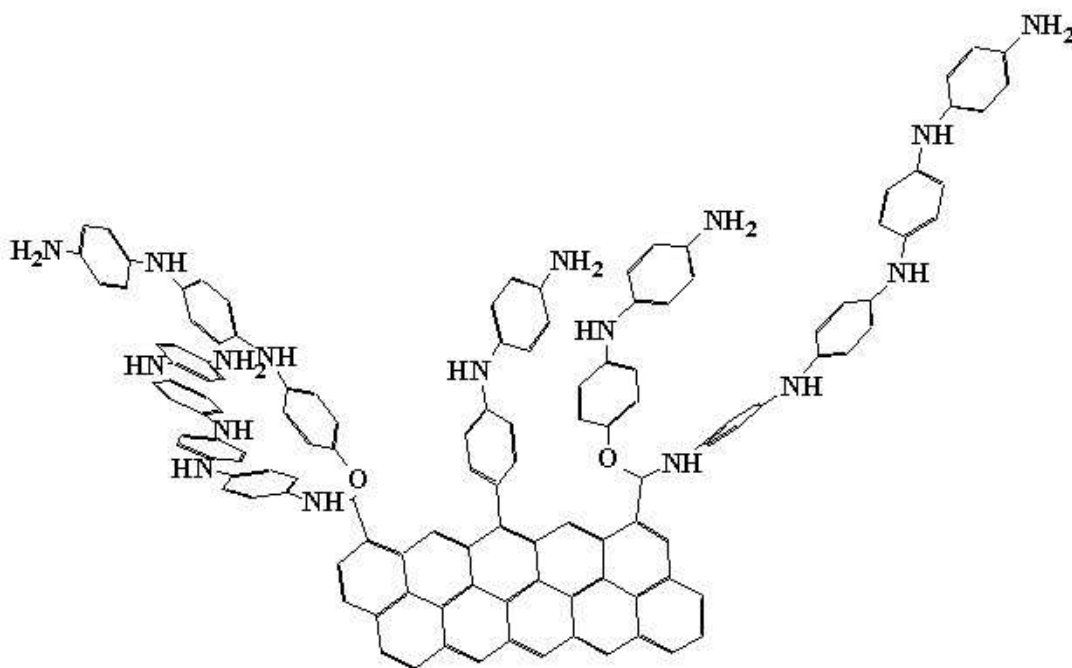


Obr. 4.5.4: Model väzby epoxidu s karboxylovou skupinou na povrchu uhlíkového vlákna.

Uhlíkové vlákna majú veľmi vysoký modul pružnosti (vysokú tuhosť, odolnosť voči deformácii) na rozdiel od živíc, ktoré sa viažu do kompozitných materiálov. Potom je výhodné, aby „sizing“ tvoril prechodovú vrstvu, ktorá tieto rozdiely postupne prekoná [28]. Môžeme teda použiť pre sizing zmes epoxidov s rôznou dĺžkou polymérneho reťazca, alebo zakotviť na povrchu iné polyméry, napr. polyanilín. Preto bola skúšaná elektropolymerácia polyanilínu na povrchu uhlíkových vlákien.

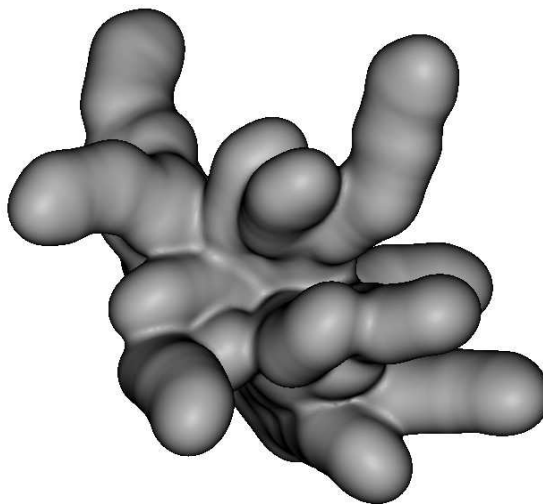
Energia povrchu sa zmení podľa toho, či je úplne alebo len čiastočne pokrytý chemicky viazanými molekulami polyanilínu. Pre polyanilín boli v literatúre nájdené dve hodnoty povrchovej energie [29] pre tzv. emeraldinovu bázu $49,6 \text{ mJ/m}^2$ a pre emeraldinovu soľ $69,6 \text{ mJ/m}^2$. Vypočítaná hodnota $56,6 \text{ mJ/m}^2$ je uprostred medzi týmito údajmi a môže byť ovplyvnená jednak sčasti nepokrytým povrchom uhlíkových vlákien, alebo tým, že len časť polyanilínu z prostredia cca dvojmolárnej kyseliny sírovej, pri ktorej prebiehala elektropolymerácia bola vo forme soli (hydrogensíranu).

Na obr. 4.5.5 a 4.5.6 je znázornená schéma väzby polyanilínu a model povrchu uhlíkového vlákna, ktorý na vlákne vytvára tzv. „trs“.



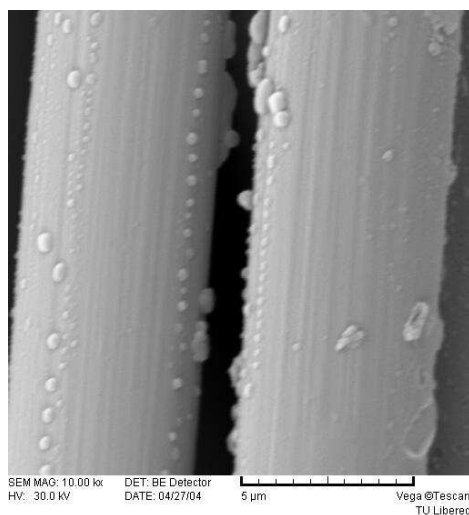
Obr. 4.5.5: Schéma väzby polyanilínu na povrchu uhlíkového vlákna.

Pohľad na povrch uhlíkového vlákna vplyvom polyanilínu je znázornený modelom na obr. 4.5.6

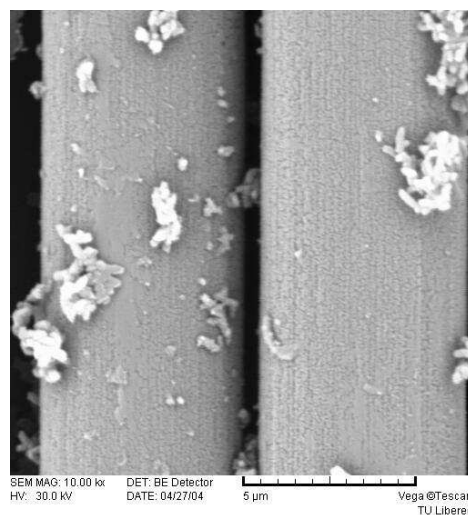


Obr. 4.5.6: Model povrchu „trsu“ polyanilínu na uhlíkovom vlákne (modelované v software ChemSketch 5,0 a ViewerLite 5,0).

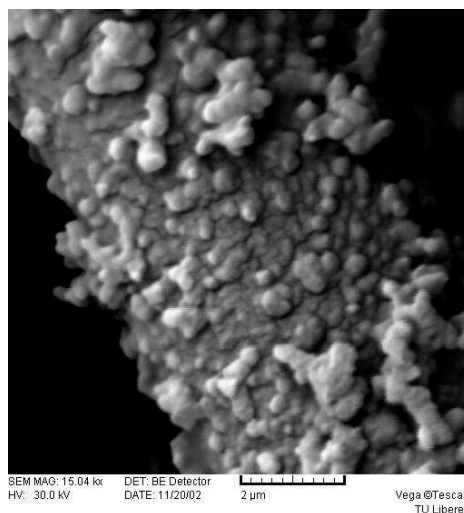
Snímky polyanilínu na povrchu uhlíkových vlákien z rôznymi hodnotami koncentrácie a dobami elektropolymerácie sú na obr. 4.5.7 až 4.5.9.



Obr. 4.5.7



Obr. 4.5.8



Obr. 4.5.9

Tvarové zmeny na povrchu uhlíkových vlákien vplyvom polyanilínu závisia od koncentrácie anilínu v roztoku a od doby pôsobenia elektropolymerácie.

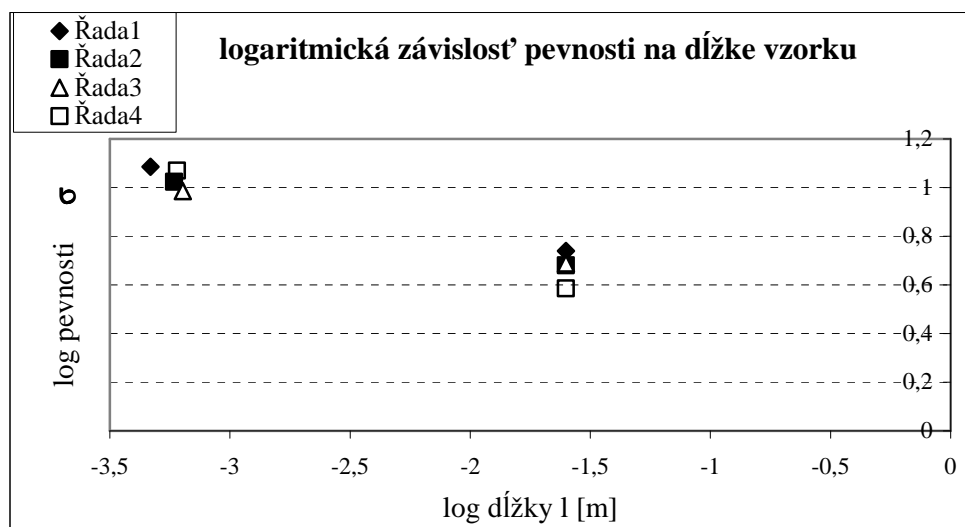
Najkratšie pôsobil anilín na vlákno z obr. 4.5.7 (hodnoty uvedené v tab. 3.3.1). Na obr. 4.5.8 už bola koncentrácia trochu vyššia a doba pôsobenia dlhšia (tab. 3.3.1). Obr. 4.5.9 zobrazuje najvyššiu hodnotu koncentrácie a najdlhší čas pôsobenia.

Názorne sú zobrazené tzv. „trsy“ polyanilínu, ktorých schéma väzby a model povrchu je na obr. 4.5.5 a 4.5.6. V poslednej dobe sa zaoberá pokrývaním uhlíkových vlákien elektropolymermi viac pracovíšť [30, 31].

4.6 SÚHRNÉ ZÁVERY Z POZOROVANÝCH JAVOV

Na základe pokusov a meraní, ktoré boli prevedené, môžeme previesť niektoré predpovede chovania vlákien. Zo štúdia pevnosti vlákien v slučke a jej porovnaním s hodnotami, ktoré boli získané ťahovou skúškou na vzorkách normalizovanej dĺžky 25 mm, môžeme predpovedať pevnosť vlákien pri ľubovoľnej dĺžke meraného vzorku. [33].

Trendy pevností vlákien od rôznych výrobcov sú názorné z nasledujúceho grafu.



Obr. 4.6.1: Logaritmická závislosť pevnosti na dĺžke vzorku, (rada 1 - vlákno Tenax IMS, rada 2 - vlákno Tenax UTS, rada 3 – vlákno Toray T 700 S, rada 4 - vlákno Panex 35).

Pretože podľa Weibullovej štatistickej teórie pevnosti vlákien by mala závislosť logaritmu pevnosti v ťahu na logaritmu dĺžky vzorku byť lineárna so smernicou rovnajúcej sa $-1/c$ (kde c je exponenciálny parameter Weibulloвого rozdelenia), môžeme odpovedajúce body v grafe spojiť priamkou a z tejto priamkovej závislosti odhadovať (predpovedať) pevnosti vlákien pri ľubovoľných dĺžkach. Výsledné exponenciálne Weibullove parametre sa blížia okrem vlákna Panex 35 k hodnote 5, čo je v zhode s teóriou. Nižšia hodnota exponenciálneho faktoru pre vlákno Panex 35 súvisí s nehomogenitou jeho povrchu (podstatne hrubšie ryhy a nepravidelný nános lubrikácie) [34, 35, 36].

Hodnoty povrchových energií charakterizujú schopnosť interakcie vlákien s pojivami. Zjednodušene sa dá povedať, že čím vyššia bude povrchová energia vlákna, tým silnejšia bude adhézia ku termosetickým živiciam. Toto zjednodušenie ale neplatí úplne presne pre nepolárne termoplastické pojivá (polypropylén, polyetylén). Pre širšie vyhodnotenie adhézných síl je nutné použiť metódy, ktoré dovoľia výpočet zložiek povrchovej energie [Kaelble, van Oss]. Na základe takto vyhodnotených údajov

je možné tiež previesť predpoveď odolnosti kompozitného materiálu voči prostrediu, napr. rôznym agresívnym rozpúšťadlám [25].

5 ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bolo vyskúšať povrchové úpravy na uhlíkových vláknach, preštudovať ich morfológické zmeny, premerať zmeny pevnosti a zmáčavosti a následne ich hodnotiť.

K dispozícii boli uhlíkové vlákna : Tenax IMS 5131, Tenax UTS 5631, T 700 S, Panex 35, HYSOL – GRAFIL, Celion 3000 a Celion 6000. Boli prevedené dva stupne čistenia na vláknach Tenax IMS 5131. Najprv boli vlákna vyprané v dichlormetane, potom boli očistené v koncentrovanej kyseline sírovej a napokon boli upravené amoniakom.

Bola využitá metóda priameho snímania uhlu zmáčania modelovými kvapalinami (glycerín, formamid, ethylénglykol) pomocou obrazového analyzátora Lucia G, ďalej boli uhlíkové vlákna snímané na rastrovacom elektrónovom mikroskope Vega, ktorý dokázal názorne zachytiť vizuálne zmeny pôvodných a upravených uhlíkových vlákien. Metóda slučkového testu na zistenie priemeru vlákien s následným vypočítaním pevnosti a ťažnosti bola prevádzaná na projekčnom mikroskope Lanameter MP3.

Z nameraných uhlov zmáčania boli vypočítané ich cosiny. Tie boli ďalej použité pre výpočty kritickej povrchovej energie. Nebolo jednoduché dať do kopy radu kvapalín pre vhodné rozloženie energie. Najvhodnejšou kvapalinou bol glycerín. Menej vhodnou bol formamid, kde sa kvapalina vyparovala veľkou rýchlosťou a to spôsobilo nie príliš spoľahlivé výsledky meraní.

Vzhľad povrchu uhlíkových vlákien sa líšil u rôznych výrobcov, no výraznejšie zmeny povrchu je možné sledovať aj u vlákien toho istého typu s rozdielnymi povrchovými úpravami.

Z nameraných hodnôt priemerov vlákien môžeme konštatovať, že opätovným odstránením povrchových úprav sa priemer vlákien mierne znižuje, čo odpovedá odstráneniu vrstvy lubrikácie (jej teoretická hrúbka je v desiatkach nm). Pre výpočet hodnôt pevnosti a ťažnosti boli využité namerané hodnoty priemerov slučiek. Zistilo sa, že odstránením povrchovej úpravy sa znižuje aj pevnosť, čo je spôsobené tým, že vlákna bez lubrikácie sa ľahšie poškodzujú. Pevnosť vlákien sa znižuje aj ďalšími

povrchovými úpravami, ako je elektropolymerácia a oxidačné povrchové úpravy. V diskusii je uvedený pokus o vysvetlenie týchto javov.

Prínosom tejto diplomovej práce sú podstatne presnejšie merania pri väčšom počte experimentov než uvádzali skôr prevedené práce. Spôsob merania zmáčavosti vlákien snímaním uhlov na kvapkách modelových kvapalín nanesených na vlákna je síce bežnou a často používanou metódou, získanie presných a správnych výsledkov však už nieje tak jednoduché. Svedčí o tom napr. práca [37], ktorá sa zaoberá matematickým vyhodnotením obrázkov kvapiek na vláknach. Od týchto autorov však neboli dodnes publikované žiadne konkrétne číselné hodnoty zmáčania vlákien. Domnievam sa, že problém je v správnom výbere kvapalín a v dodržaní stabilných podmienok merania vrátane teploty na snímaných kvapkách.

6 LITERATÚRA

- [1] Grégr, J.: Uhlíkové vlákna, KCH TU v Liberci, 2002
- [2] Košková, B.: Kompozity s textilnou výstužou, skripta, pripravené k tlačeniu
- [3] Sodomka, L.: Uhlíkové vlákna a ich štruktúra, technológia, vlastnosti a použitie, výskumná správa, VŠST Liberec, 1994
- [4] Legendre, A.: Uhlíkové materiály, preklad Jan Jehlička, 2001
- [5] Baldrián, J.; Pleštil, J.: výskumné správy ÚMCH / ČSAV, Mono 1-74, 1-75
- [6] Lukáš, D.: Teória netkaných textilií, TU v Liberci, 1997
- [7] Macková, L.: Diplomová práca, TU v Liberci, 2000
- [8] Neckář, B.: Morfológia a štruktúrna mechanika obecných vlákenných útvarov, skripta, Tu v Liberci, 1998
- [9] Militký, J.: Textilné vlákna, TU v Liberci, 2002
- [10] Figueiredo, J.L.; Bernardo, C.A; Baker, R.T.K; Höttinger, K.J.: Carbon fibres Filaments and composites, Portugal, 1989
- [11] Grégr, J.; Šilcová, M.: STRUTEX, 7. národná konferencia, Liberec, 2000
- [12] LUCIA VERZIA 3, užívateľská príručka, Laboratory imaging
- [13] VEGA REM, užívateľská príručka, TESCAN
- [14] SCD 030, užívateľská príručka, Tesla
- [15] Da Silva, J.L.; Johnson, D.J.: Flexular studies of carbon fibres, Int. Symp. On Carbon, Toyohashi, Japan, 1982, Pap. No. 3A08
- [16] Schejbalová, H.; Horynová, H.; Kopecká, O.: Příklady a úlohy z chemie, TU v Liberci, 1998
- [17] Ambrožová, Z.: Diplomová práca, TU v Liberci, 2003
- [18] Guidon, M; Oberlin, A; Desarmot, G.: Fibre Science and Technology 20, 117, 1984
- [19] Diefendorf, R.J; Tokarsky, E.W.: The Relationship of Structure to Properties in Graphite Fibers, Part I, AFML – TR – 72 – 133
- [20] Šilcová, M.: Diplomová práca, TU v Liberci, 2001

- [21] Figueiredo, J.L. et al.: Surface treatments of vapor – grown carbon fibres produced on a substrate: Part II.: Atomic force microscopy Carbon 37, 1809-1816, 1999
- [22] Šubová, V.: Diplomová práce, TU v Liberci, 2001
- [23] Greenwood, N.N; Earnshaw, A: Chémia prvkov I, 334-338, Informatorium, Praha 1993
- [24] Balík, K; Špaček, F; Grégr, J.: Niektoré progresívne uhlíkové materiály, Ceramics – Silikáty 35, 155-164, 1991
- [25] Grégr, J; Rousová, R.: Surface characterization of carbon fibres, 3rd Int. Conf. TEXSCI '98, Proc. P, 590-596, Liberec 1998
- [26] Kozłowski, C; Sherwood, P.M.A.: Carbon 24, 347, 2002
- [27] Severini, F; et al: Chemical modification of carbon fibres surfaces, Carbon 40, 347, 1986
- [28] Čech, V.: Vystužené plasty, 1999
- [29] Gregory, R.V.: Solution processing of conductive Polymers: Fibers and gels from emeraldine base polyaniline: Handbook of Conductive Polymers, 3rd Edited by Skotheim, T. A., Moltech Corporation, Tucson, Arizona, 2001
- [30] Paligová, M; Vilčáková, J; Sába, P; Kresálek, V; Stejskal, J; Quadrat, O.: Electromagnetic shielding of epoxy resin composites containing carbon fibers coated with polyaniline base, Physica, A.: Statistical and Theoretical Physics, Volume 335, Issues 3-4, 421-429, 2004
- [31] Kumru, M.E; Springer, J; Saraç, A.S; Bismarck, A.: Electrografting of thiophene, carbazole, pyrrole and their copolymers onto carbon fibers: electrokinetic measurements, surface composition and morphology, Synthetic Metals, Volume 123, Issue 3, 391-401, 2001
- [32] Correia, A; Ramos, J.J.M; Saramago, B.J.V. a kol.: Estimation of the Surface Tension of a Solid: Application to a Liquid Crystalline Polymer, Journal of Colloid and Interface Science 189, 361-369, 1997
- [33] Grégr, J; Krula, M; Palán, M.: Mechanické mikrotesty vystužujúcich vlákien, XX. Vystužené plasty, zb. mezin. konf., 106-110, DT Plzeň, 1999

- [34] Grégr, J; Palán, M; Krula, M.: Characterisation of carbon fibre surface properties, Proc. of 3rd Int. Conf. TEXSCI '98, Proc. P, 597-600, Liberec 1998
- [35] Chvasteak, S; Baar, J. B; Ridchenko, R.: High strength carbon fibres from mesopfase pitch, Carbon 17, 49-53, 1979
- [36] Kasai, Y; Saito, M.: Weibull analysis of various reinforcing filaments, Fibre Science and Technology (12), 21-29, 1979
- [37] Song, B. et all: A generalised drop length - height method for determination of contact angle in drop-on-fibre systems, J. Colloid Interface Sci., 197, 68-77, 1998

7 ZOZNAM PRÍLOH

Príloha 1: Štatistika nameraných údajov

Príloha 2: Namerané hodnoty cosinov uhlov zmáčania

Príloha 3: Namerané hodnoty slučkového testu

Príloha 4: Snímky z rastrovacieho elektrónového mikroskopu REM Vega

PRÍLOHA 1

Štatistika nameraných údajov na Lanametri MP 3

Štatistika nameraných priemerov vlákien:

	pôvodné vlákna <u>A</u>	vlákna vyprané <u>B</u>	vlákna očistené <u>C</u>
priemer vlákien d [μm]	4,9	4,867	4,86
smerodatná odchýlka	0,567	0,694	0,679
variačný koef. [%]	0,121	0,143	0,149
confidence	0,151	0,176	0,172

	vl. Tenax <u>F</u> UTS 5631	vl. Tenax <u>G</u> 700 - 24	vl. Panex <u>H</u> 35
priemer vlákien d [μm]	6,433	6,4	7,3
smerodatná odchýlka	0,496	0,583	0,614
variačný koef. [%]	0,077	0,091	0,084
confidence	0,125	0,148	0,155

Štatistika nameraných priemerov slučiek D cez šírku slučky:

	pôvodné vlákna <u>A</u>	vlákna vyprané <u>B</u>	vlákna očistené <u>C</u>
priemer po šírke D [μm]	54,792	53,85	67,083
smerodatná odchýlka	8,866	10,039	10,198
variačný koef. [%]	0,162	0,186	0,152
confidence	2,243	2,54	2,58

PRÍLOHA 1

Štatistika nameraných priemerov slučiek D cez šírku slučky:

	vl. <u>D</u> po expozícii	vl. <u>E</u> po kúpeli	vl. Tenax <u>F</u>	vl. Tenax <u>G</u>	vl. Panex <u>H</u>
priemer po šírke D [μm]	56,875	61,875	89,792	70,625	93,333
smerodatná odchýlka	13,679	14,238	24,097	10,662	20,087
variačný koef. [%]	0,241	0,23	0,268	0,151	0,215
confidence	4,24	4,412	6,097	2,698	5,083

Štatistika nameraných priemerov slučiek cez dĺžku slučky L:

	pôvodné vlákna <u>A</u>	vlákna vyprané <u>B</u>	vlákna očistené <u>C</u>
priemer po dĺžke L [μm]	166,667	139,733	180,833
smerodatná odchýlka	17,48	17,411	16,372
variačný koef. [%]	0,105	0,125	0,091
confidence	4,423	4,406	4,143

	vl. <u>D</u> po expozícii	vl. <u>E</u> po kúpeli	vl. Tenax <u>F</u>	vl. Tenax <u>G</u>	vl. Panex <u>H</u>
priemer po dĺžke L[μ m]	188,125	202,187	208,125	227,083	227,813
smerodatná odchýlka	23,377	24,349	30,773	18,564	21,635
variačný koef. [μ m]	0,124	0,12	0,148	0,082	0,101
confidence	7,244	7,546	7,787	4,697	5,474

PRÍLOHA 2

Namerané hodnoty cosinov uhlov zmáčania

pôvodné vlákna Tenax IMS 5131					
ethylénglykol		formamid		glycerín	
0,6354	0,72861	0,54112	0,77206	0,39	0,657
0,63997	0,73004	0,589619	0,776	0,474	0,657
0,64399	0,73538	0,64372	0,77835	0,515	0,658
0,64559	0,73538	0,65829	0,79547	0,515	0,659
0,64599	0,7388	0,66757	0,80052	0,516	0,659
0,65355	0,73892	0,67327	0,80375	0,549	0,662
0,65684	0,73951	0,67468	0,809	0,563	0,665
0,65973	0,74127	0,67803	0,809	0,576	0,667
0,66065	0,74571	0,69541	0,8144	0,579	0,673
0,66248	0,7547	0,69666	0,81925	0,583	0,686
0,66366	0,7547	0,70227	0,82015	0,585	0,696
0,66926	0,75574	0,7071	0,82085	0,585	0,7
0,67094	0,77714	0,7071	0,82254	0,589	0,712
0,67094	0,7865	0,71055	0,83088	0,6	0,723
0,67378	0,78801	0,7197	0,83117	0,604	0,736
0,67649	0,79218	0,72018	0,84386	0,612	0,736
0,68314	0,8025	0,72188	0,851726	0,615	0,742
0,68314	0,8028	0,72224	0,86224	0,616	0,747
0,68378	0,8085	0,722243	0,8626	0,626	0,755
0,68467	0,81045	0,7268	0,86863	0,63	0,766
0,68708	0,8132	0,73135	0,873	0,633	0,766

0,70401	0,8132	0,74314	0,87487	0,635	0,787
0,70624	0,81522	0,74617	0,87748	0,639	0,797
0,7071	0,82025	0,7547	0,8913	0,643	0,846
0,70833	0,82045	0,75653	0,89242	0,657	0,858
0,71018	0,854	0,761425	0,89909		
0,71092	0,87026	0,76345	0,90273		
0,71605	0,87172	0,76638	0,90467		
0,72043	0,87334	0,76806	0,90843		
0,72212	0,88146	0,76995	0,92427		

PRÍLOHA 2

Cosiny uhlov zmáčania (namerané na obrazovej analýze Lucia G):

vlákna vyprané v dichlormetane					
ethylénglykol		formamid		glycerín	
0,61263	0,76604	0,64944	0,78801	0,696	0,68
0,64918	0,76794	0,65289	0,78983	0,7	0,446
0,67327	0,77317	0,65408	0,7942	0,598	0,646
0,67764	0,77406	0,65658	0,798	0,697	0,627
0,68033	0,77637	0,65671	0,798	0,733	0,878
0,69478	0,78053	0,6617	0,800625	0,704	0,786
0,69678	0,78141	0,66913	0,80302	0,571	0,627
0,69729	0,78973	0,6721	0,80447	0,634	0,655
0,70003	0,79101	0,67223	0,80747	0,773	0,651
0,7055	0,79165	0,67314	0,80932	0,878	0,612
0,71043	0,79207	0,67726	0,81075	0,569	0,808
0,71373	0,79228	0,67815	0,81085	0,864	0,756
0,71496	0,79536	0,6905	0,81157	0,777	0,874
0,71946	0,79663	0,70053	0,81157	0,841	0,72
0,72067	0,80364	0,7055	0,81167	0,674	0,56
0,72753	0,80562	0,70932	0,81249	0,54	0,656
0,72896	0,80829	0,71018	0,81633	0,985	0,54
0,73325	0,81106	0,71703	0,82392	0,603	0,539
0,73455	0,81106	0,718	0,82649	0,72	0,428
0,74127	0,81452	0,72537	0,82747	0,829	0,674

0,74314	0,81452	0,72609	0,82757	0,776	0,643
0,74594	0,81915	0,73016	0,83752	0,706	0,699
0,74964	0,82333	0,73194	0,83781	0,6	0,595
0,74988	0,82962	0,73774	0,84018	0,788	0,861
0,7579	0,8302	0,75767	0,84028	0,625	0,864
0,76131	0,85734	0,76402	0,8461		0,658
0,76176	0,86109	0,7666	0,85318		
0,763	0,86251	0,78499	0,88612		
0,76323	0,90266	0,78553	0,89454		
0,76345	0,93722	0,78725	0,89485		

PRÍLOHA 2

Cosiny uhlov zmáčania (namerané na obrazovej analýze Lucia G):

vlákna očistené pomocou koncentrovanej kyseliny sírovej					
ethylénglykol		formamid		glycerín	
0,67572	0,81472	0,76357	0,85364	0,822	0,666
0,69264	0,81573	0,79239	0,82962	0,856	0,807
0,70389	0,81613	0,80135	0,79926	0,863	0,756
0,71018	0,82144	0,86348	0,85327	0,857	0,637
0,71958	0,82164	0,78271	0,81502	0,679	0,65
0,72429	0,82353	0,7298	0,87129	0,682	0,646
0,72873	0,82363	0,76604	0,7427	0,626	0,673
0,7298	0,825	0,79674	0,80344	0,852	0,857
0,74489	0,825227	0,72429	0,88179	0,811	0,822
0,75161	0,8258	0,81065	0,80468	0,623	0,659
0,75882	0,82766	0,81401	0,86776	0,621	0,544
0,76379	0,82952	0,76794	0,77714	0,649	0,668
0,76503	0,8303	0,80447	0,81764	0,655	0,62
0,77417	0,83059	0,76266	0,79388	0,645	0,641
0,7745	0,83417	0,8498	0,81502	0,685	0,6
0,7745	0,84694	0,67468	0,77703	0,791	0,718
0,78184	0,84841	0,79568	0,7778	0,713	0,715
0,78445	0,85044	0,78304	0,9327	0,684	0,826
0,78488	0,85236	0,80798	0,79441	0,639	0,729

0,78618	0,86854	0,80375	0,80083	0,726	0,812
0,78661	0,87292	0,80798	0,7942	0,692	0,861
0,78801	0,87739	0,78768	0,78919	0,808	0,664
0,79026	0,87873	0,7626	0,82144	0,665	0,613
0,79133	0,8789	0,75459	0,91082	0,672	0,626
0,79663	0,88031	0,82462	0,82363	0,641	0,577
0,798	0,88885	0,85327	0,92977		0,626
0,80323	0,90168	0,884418	0,91678		
0,81034	0,9046	0,78876	0,81915		
0,81208	0,90467	0,79388	0,77384		
0,8136	0,91719	0,8367	0,81522		

PRÍLOHA 2

Cosiny uhlov zmáčania (namerané na obrazovej analýze Lucia G):

uhlíkové vlákna po expozícii v amoniaku					
ethylénglykol			glycerín		
0,752299	0,841982	0,886042	0,623061	0,822541	0,863043
0,755282	0,843016	0,886849	0,629862	0,825409	0,863923
0,755396	0,845168	0,887735	0,69063	0,825606	0,865151
0,766044	0,845168	0,887895	0,703146	0,826393	0,866025
0,772401	0,846379	0,888537	0,743262	0,829037	0,866025
0,773619	0,846936	0,889336	0,750341	0,829817	0,866113
0,777475	0,848048	0,889894	0,750457	0,833017	0,868112
0,779119	0,848417	0,891085	0,752874	0,833885	0,868285
0,78391	0,849616	0,893371	0,762894	0,834174	0,868458
0,785533	0,850352	0,893449	0,765483	0,834559	0,871042
0,788011	0,850811	0,895401	0,767612	0,836477	0,871984
0,788976	0,850994	0,896332	0,769622	0,837051	0,872069
0,793565	0,853096	0,896486	0,770513	0,839998	0,873772
0,794521	0,854458	0,896486	0,774613	0,840661	0,876306
0,797478	0,857347	0,900166	0,774724	0,840661	0,876643
0,801775	0,85797	0,901077	0,778462	0,841227	0,877146
0,808709	0,858692	0,902435	0,78608	0,84217	0,877146
0,809735	0,860208	0,903335	0,791116	0,845542	0,878151
0,812999	0,863219	0,905346	0,794521	0,845914	0,879315

0,8131	0,863395	0,907044	0,796107	0,846007	0,881303
0,82065	0,866025	0,907557	0,800835	0,846193	0,886042
0,823829	0,866025	0,907997	0,80156	0,850902	0,886688
0,823928	0,867157	0,912334	0,801984	0,851726	0,892113
0,825311	0,867852	0,912406	0,802196	0,852822	0,895641
0,826688	0,869753	0,915311	0,802609	0,853459	0,897494
0,826884	0,870785	0,917477	0,804479	0,855816	0,899557
0,828744	0,873007	0,920505	0,807887	0,855996	0,900318
0,830304	0,876054	0,926002	0,811064	0,857975	0,900395
0,830984	0,876391	0,926068	0,811777	0,860386	0,910755
0,834944	0,876978	0,928356	0,812999	0,86074	0,911618
0,835039	0,88056	0,929068	0,814619	0,860831	0,914253
0,835232	0,880643	0,930609	0,814824	0,861275	0,916152
0,835232	0,884825	0,932134	0,819152	0,86216	0,921456
0,836705	0,885717	0,933955	0,819752	0,862248	0,922066
0,836859	0,885961	0,938553	0,821547	0,862513	0,92829

PRÍLOHA 2

Cosiny uhlov zmáčania (namerané na obrazovej analýze Lucia G):

uhlíkové vlákna po kúpeli v polyanilíne					
ethylénglykol			glycerín		
0,724653	0,840094	0,879814	0,761764	0,857706	0,893371
0,741624	0,840661	0,881138	0,771069	0,858959	0,893684
0,746986	0,841133	0,881221	0,777145	0,859941	0,894701
0,747914	0,844795	0,881303	0,782825	0,86216	0,895401
0,748724	0,845448	0,882126	0,797899	0,862778	0,896022
0,750111	0,845635	0,883928	0,79811	0,862778	0,896176
0,759498	0,846472	0,884336	0,799684	0,863131	0,897258
0,773619	0,848603	0,885474	0,799684	0,864713	0,899176
0,79165	0,850627	0,885961	0,8001	0,866025	0,901228
0,793672	0,850719	0,886203	0,801045	0,866287	0,901304
0,794414	0,851086	0,888376	0,802193	0,866723	0,901531
0,797163	0,851269	0,891323	0,803545	0,866896	0,901833
0,797478	0,855093	0,89156	0,822045	0,867765	0,902585
0,797689	0,855635	0,892113	0,822442	0,868977	0,903559
0,799579	0,856807	0,892585	0,822838	0,871385	0,904083
0,812897	0,857167	0,893528	0,823037	0,872155	0,905568
0,814216	0,857795	0,894778	0,825606	0,874788	0,906455

0,815633	0,858244	0,894934	0,826393	0,876222	0,906528
0,815633	0,858959	0,895245	0,829622	0,87681	0,908216
0,816843	0,861097	0,897027	0,830401	0,877313	0,909381
0,817144	0,861452	0,897335	0,83619	0,884174	0,909888
0,817547	0,861629	0,901077	0,836859	0,884499	0,909961
0,819152	0,861983	0,901152	0,844421	0,886365	0,915311
0,819252	0,862955	0,903335	0,848048	0,888376	0,915382
0,820052	0,864713	0,904232	0,848178	0,888617	0,916712
0,820252	0,864888	0,904232	0,848233	0,888697	0,917199
0,820551	0,865851	0,904455	0,849064	0,889017	0,918584
0,822938	0,869149	0,905049	0,849708	0,889097	0,921592
0,828255	0,869495	0,908799	0,850444	0,889097	0,923277
0,828646	0,871471	0,910612	0,851269	0,889097	0,926528
0,829427	0,871556	0,910899	0,853551	0,889815	0,928744
0,829525	0,873772	0,9151	0,853823	0,891323	0,929132
0,829622	0,873857	0,916781	0,855906	0,891718	0,930289
0,830596	0,877397	0,919821	0,857266	0,893293	0,932007
0,831275	0,878567	0,934639	0,857436	0,893371	0,93345

PRÍLOHA 2

Cosiny uhlov zmáčania (namerané na OA Lucia G):

pôvodné vlákna Tenax UTS 5631 upravené výrobcom					
ethylénglykol			formamid		
0,664578	0,809222	0,85615	0,7009	0,803129	0,85145
0,678928	0,81004	0,856176	0,716058	0,807166	0,852822
0,718611	0,81004	0,856176	0,741273	0,807269	0,852913
0,722605	0,811777	0,858064	0,743378	0,807681	0,85317
0,725374	0,811879	0,859852	0,750687	0,807887	0,853277
0,730758	0,813405	0,86216	0,751725	0,811369	0,855
0,7401	0,816238	0,862336	0,751954	0,81208	0,858064
0,745941	0,816339	0,863043	0,753793	0,812083	0,859049
0,75836	0,817647	0,863131	0,757564	0,812185	0,861097
0,760972	0,818149	0,864538	0,759725	0,815532	0,861983
0,766493	0,818516	0,867765	0,763457	0,820949	0,862513
0,767724	0,819152	0,86889	0,765034	0,823136	0,863747
0,769956	0,819752	0,872069	0,76862	0,823235	0,863923
0,773619	0,819952	0,872581	0,771846	0,823631	0,86401
0,773951	0,822739	0,872666	0,772733	0,823829	0,865151
0,778243	0,825014	0,876222	0,774503	0,825606	0,865851
0,779447	0,826295	0,877062	0,775275	0,826589	0,866548
0,782173	0,828158	0,878066	0,781955	0,827864	0,873347

0,78228	0,828744	0,8784	0,78618	0,828451	0,873772
0,784668	0,830595	0,879482	0,786827	0,828549	0,880477
0,785208	0,830693	0,88056	0,78715	0,828939	0,883111
0,785533	0,83176	0,884499	0,788869	0,829622	0,883847
0,790262	0,832051	0,885312	0,790475	0,834655	0,886365
0,79101	0,834847	0,88579	0,790796	0,835231	0,889496
0,794838	0,835039	0,885798	0,79101	0,83676	0,89329
0,79579	0,838099	0,885879	0,791223	0,838099	0,894154
0,797267	0,840377	0,888617	0,795156	0,839809	0,895323
0,798635	0,843485	0,892585	0,795262	0,843391	0,897258
0,800626	0,846193	0,892743	0,796213	0,845262	0,904231
0,802609	0,848048	0,8929	0,79642	0,84777	0,90438
0,804686	0,848048	0,90741	0,797267	0,848233	0,904678
0,80479	0,852457	0,911331	0,798463	0,848971	0,907923
0,805721	0,855364	0,914112	0,800417	0,849893	0,93569
0,805825	0,855454	0,917962	0,800731	0,85081	0,978147
0,807681	0,855545	0,92494	0,802192		
0,807887					

PRÍLOHA 2

Cosiny uhlov zmáčania (namerané hodnoty na OA Lucia G):

vlákna Tenax UTS 5631			vlákna Tenax 700 – 24 K		
glycerín			glycerín		
0,577	0,808401	0,863395	0,663534	0,809836	0,78488
0,631082	0,810144	0,863835	0,760972	0,769065	0,722363
0,631488	0,8131	0,866548	0,684419	0,89633	0,658558
0,655136	0,813709	0,868632	0,755967	0,837814	0,738337
0,667182	0,816943	0,869839	0,777585	0,761425	0,84217
0,667183	0,817144	0,870355	0,793672	0,76727	0,758485
0,670815	0,819052	0,872069	0,723931	0,69804	0,816238
0,676361	0,821547	0,872325	0,780648	0,853369	0,736333
0,676362	0,821646	0,87275	0,735742	0,71557	0,819652
0,692017	0,821945	0,87538	0,699289	0,868717	0,881715
0,708216	0,822044	0,87597	0,726334	0,80706	0,723569
0,710185	0,826786	0,87681	0,743144	0,833886	0,818049
0,725494	0,827864	0,8784	0,768283	0,805411	0,83156
0,735269	0,832244	0,878567	0,791543	0,76638	0,777145
0,736805	0,832244	0,880477	0,764359	0,745	0,77118
0,739396	0,838606	0,88131	0,78607	0,769956	0,775385
0,750457	0,83867	0,88155	0,784884	0,755396	0,729804
0,753448	0,840661	0,88155	0,853	0,784235	0,823334

0,755167	0,847121	0,882126	0,702402	0,819152	0,799894
0,760633	0,84814	0,884825	0,859227	0,823631	0,836668
0,76817	0,849524	0,887333	0,779228	0,764359	0,783693
0,76873	0,854731	0,888777	0,790689	0,79705	0,762329
0,780975	0,855274	0,889576	0,834463	0,743144	0,709693
0,78152	0,855545	0,88981	0,80479	0,79758	0,767165
0,789191	0,856176	0,892743	0,738337	0,771624	0,687721
0,7894	0,85626	0,896795	0,745243	0,735624	0,78152
0,789405	0,856267	0,897104	0,803129	0,798215	0,807166
0,790582	0,856267	0,903111	0,70711	0,835039	0,634865
0,792609	0,857436	0,903559	0,676233	0,778572	0,820052
0,798635	0,857706	0,90909	0,724051	0,776376	0,82531
0,799055	0,858065	0,909236	0,750457	0,836095	0,799684
0,799265	0,858691	0,917962	0,789726	0,754022	0,863395
0,800104	0,85887	0,923411	0,794944	0,786612	0,873602
0,803545	0,859138	0,923745	0,805928	0,740921	0,827964
0,803753	0,860742	0,928744	0,731353	0,848787	0,850076
0,804064		0,934763	0,75068		0,750573

PRÍLOHA 2

Cosiny uhlov zmáčania (namerané na OA Lucia G):

Ďvოდné vlákna Tenax 700 – 24 K upravенé výrobcом					
ethylénglykol			formamid		
0,784885	0,730162	0,792715	0,78747	0,804997	0,752299
0,833017	0,832824	0,83848	0,746289	0,78564	0,761425
0,851008	0,742209	0,820252	0,785329	0,732424	0,854549
0,707106	0,862513	0,751148	0,871042	0,784169	0,853095
0,810246	0,739161	0,735506	0,833403	0,759157	0,800312
0,780539	0,751379	0,801149	0,880146	0,779447	0,786935
0,759498	0,806444	0,689619	0,777255	0,793884	0,775385
0,7838	0,820252	0,9258	0,819252	0,784776	0,834174
0,77384	0,766156	0,753219	0,852275	0,901757	0,853459
0,7675	0,72849	0,753219	0,757109	0,774061	0,808092
0,696539	0,86083	0,683401	0,814014	0,823532	0,827864
0,727533	0,665621	0,778352	0,862866	0,840661	0,761198
0,698165	0,785748	0,769733	0,88668	0,801984	0,836286
0,74988	0,877899	0,864011	0,841501	0,834595	0,809324
0,782608	0,699912	0,81452	0,850168	0,822243	0,770958
0,734559	0,783151	0,779666	0,818751	0,86889	0,734441
0,879316	0,785856	0,793034	0,858692	0,752299	0,799998
0,894778	0,7675	0,74687	0,808606	0,745941	0,806857

0,881715	0,817044	0,726694	0,870699	0,751494	0,788762
0,833789	0,727533	0,771291	0,811573	0,777585	0,844701
0,80396	0,805411	0,799579	0,743612	0,770958	0,793672
0,685437	0,757337	0,807063	0,691134	0,806857	0,812592
0,753219	0,756082	0,766941	0,878483	0,883928	0,825113
0,782173	0,792289	0,751398	0,85887	0,795473	0,809632
0,783585	0,875295	0,803753	0,801149	0,805928	0,821348
0,797584	0,838385	0,689113	0,868285	0,845914	0,834949
0,82531	0,799579	0,80375	0,743391	0,648651	0,786396
0,794626	0,746522	0,803337	0,925342	0,740687	0,725614
0,785208	0,7292	0,79165	0,801879	0,797584	0,832147
0,799265	0,826884	0,745243	0,716545	0,813405	0,794308
0,729326	0,752644	0,769511	0,900849	0,853277	0,803233
0,87835	0,880477	0,762555	0,813069	0,8001	0,770736
0,802921	0,681998	0,755282	0,821547	0,8131	0,809016
0,743845	0,805411	0,785856	0,807475	0,866548	0,843953
0,88155	0,754709	0,754709	0,814723	0,79399	0,762781
0,711536		0,848879	0,853733		0,815228

PRÍLOHA 2

Cosiny uhlov zmáčania (namerané na OA Lucia G):

pôvodné vlákna Panex 35 upravené výrobcom					
ethylénglykol			formamid		
0,779337	0,766941	0,783368	0,845542	0,865063	0,816541
0,804686	0,927901	0,851269	0,782933	0,839714	0,909671
0,854458	0,69202	0,800836	0,858064	0,857266	0,83867
0,759157	0,748493	0,823433	0,881303	0,843954	0,819252
0,703146	0,761877	0,833114	0,832341	0,73763	0,843297
0,892585	0,773066	0,754709	0,90341	0,721276	0,863131
0,845261	0,88515	0,779884	0,93813	0,917338	0,847029
0,778133	0,718975	0,7925	0,87681	0,734914	0,843953
0,7024	0,894388	0,749533	0,878984	0,742209	0,756538
0,854458	0,746289	0,692395	0,843485	0,748724	0,867244
0,814824	0,722363	0,853733	0,880063	0,859852	0,839998
0,85264	0,88701	0,7925	0,754136	0,841227	0,764133
0,842264	0,774503	0,860564	0,854186	0,914959	0,813608
0,901077	0,814115	0,891481	0,861541	0,879399	0,809222
0,730519	0,853368	0,809326	0,881962	0,801149	0,872752
0,832535	0,768395	0,825113	0,764133	0,822938	0,823731
0,792076	0,906749	0,773729	0,747102	0,742444	0,938131
0,70747	0,772068	0,889416	0,773176	0,819052	0,887975

0,808195	0,795156	0,81004	0,772733	0,840755	0,69729
0,866635	0,776156	0,706589	0,816943	0,804064	0,841416
0,728729	0,819452	0,844888	0,863131	0,888537	0,845914
0,85007	0,781847	0,801671	0,823037	0,883356	0,875633
0,872922	0,784452	0,698665	0,888376	0,821348	0,83905
0,738219	0,744544	0,73289	0,875802	0,906307	0,888617
0,765595	0,701407	0,780976	0,875212	0,866896	0,866983
0,784018	0,861	0,836764	0,8474	0,821547	0,899405
0,812897	0,674688	0,791756	0,81249	0,781412	0,832147
0,835903	0,844888	0,795685	0,868025	0,833789	0,79874
0,757678	0,812795	0,790582	0,886688	0,804064	0,856086
0,840472	0,818149	0,757906	0,916921	0,816943	0,829525
0,849156	0,836477	0,739043	0,826491	0,880477	0,855725
0,757678	0,872581	0,732899	0,92501	0,887252	0,776816
0,836477	0,833982	0,791543	0,883765	0,859406	0,834752
0,758703	0,774172	0,862778	0,853823	0,885637	0,753104
0,821547	0,772955	0,780539	0,78801	0,857795	0,766268
0,799789		0,848694	0,873602		0,825507

PRÍLOHA 2

Cosiny uhlov zmáčania (namerané na OA Lucia G):

vlákna Panex 35		
glycerín		
0,835279	0,7071	0,849984
0,843953	0,79916	0,887574
0,852822	0,793778	0,73503
0,866374	0,795579	0,690503
0,850627	0,848787	0,864713
0,812287	0,849616	0,802505
0,817446	0,8379	0,6834
0,85985	0,784452	0,837051
0,785316	0,8747	0,862778
0,817748	0,792183	0,854458
0,929583	0,773065	0,819152
0,907557	0,82065	0,802713
0,820052	0,73857	0,74687
0,752644	0,86863	0,83647
0,9139	0,882126	0,880808
0,827276	0,85099	0,843673
0,823235	0,715814	0,76458
0,822342	0,815431	0,731353

0,765146	0,782282	0,778024
0,847307	0,910539	0,869236
0,925804	0,805453	0,88862
0,818149	0,885312	0,72453
0,751494	0,891639	0,7381
0,738102	0,900546	0,807989
0,84311	0,834559	0,88352
0,82947	0,866896	0,738925
0,817245	0,834655	0,80901
0,86401	0,874619	0,854096
0,819852	0,82065	0,877648
0,713373	0,834847	0,776816
0,823532	0,888216	0,880477
0,819352	0,79737	0,88376
0,825704	0,82972	0,928615
0,801462	0,77395	0,759271
0,877815	0,83321	0,859495
0,814622		0,852913

PRÍLOHA 3

Namerané hodnoty slučkového testu na Lanametri MP 3

Tabuľka četností priemerov vlákien:

	ČETNOSTI		
priemery vlákien [μm]	pôvodné vlákna <u>A</u>	vl. vyprané <u>B</u>	vl. očistené <u>C</u>
4	14	19	19
5	38	30	31
6	8	11	10

	ČETNOSTI		
priemery vlákien	vl. Tenax <u>F</u>	vl. Tenax <u>G</u>	vl. Panex <u>H</u>

[μm]	UTS 5631	700 - 24	35
6	34	39	5
7	26	18	32
8		3	23

Tabuľka četností priemerov slučiek:

	ČETNOSTI		
priemer slučky D cez šírku [μm]	pôvodné vlákna <u>A</u>	vl. vyprané <u>B</u>	vl. očistené <u>C</u>
50	45	43	13
62,5	7	12	12
75	8	5	35

PRÍLOHA 3

Tabuľka četností priemerov slučiek:

	ČETNOSTI		
priemer slučky po dĺžke L [μm]	pôvodné vlákna <u>A</u>	vl. vyprané <u>B</u>	vl. očistené <u>C</u>
125		26	
137,5		12	
150	28	6	6
162,5		12	6
175	24	4	20
187,5			12
200	8		14
212,5			2

ČETNOSTI

priemery slučky D cez šírku [μm]	vlákna po expozícii <u>D</u>	vlákna po kúpeli <u>E</u>
37,5	7	7
50	16	6
62,5	5	9
75	11	18

priemery slučky po dĺžke L [μm]	ČETNOSTI	
	vlákna po expozícii <u>D</u>	vlákna po kúpeli <u>E</u>
150	4	
162,5	6	5
175	7	8
187,5	5	
200	8	4
212,5	5	12
225	5	7
237,5		4

PRÍLOHA 3

Tabuľka četností priemerov slučiek:

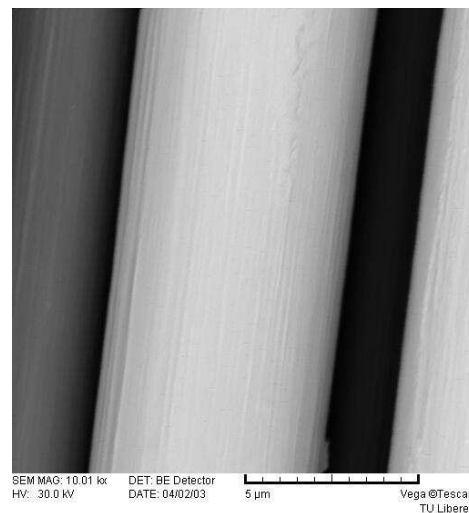
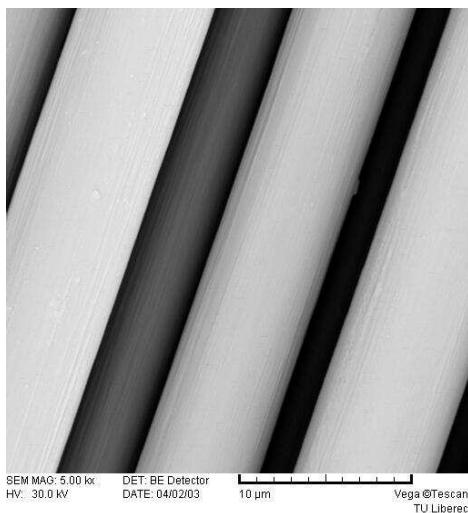
priemery slučky D cez šírku [μm]	ČETNOSTI		
	vl. Tenax <u>F</u> UTS 5631	vl. Tenax <u>G</u> 700 - 24	vl. Panex <u>H</u> 35
50	8	4	
62,5	4	22	4
75	10	27	17
87,5	10	5	11
100	13	2	16
112,5	7		2
125	6		7
137,5	2		3

	ČETNOSTI		
priemery slučky po délke L [μm]	vl. Tenax <u>F</u> UTS 5631	vl. Tenax <u>G</u> 700 - 24	vl. Panex <u>H</u> 35
162	4		
175	10		4
187,5	9		5
200	8	12	12
212,5	10	11	14
225	4	7	8
237,5	4	15	9
250	9	15	8
287,5	2		

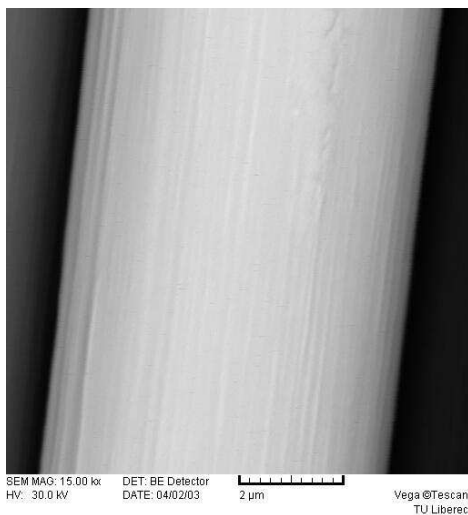
PRÍLOHA 4

Snímky z rastrovacieho elektrónového mikroskopu Vega

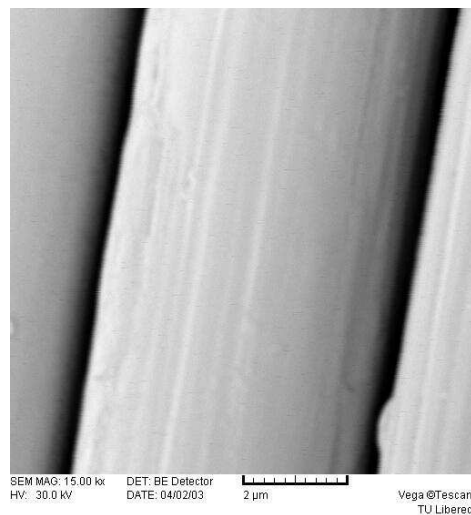
Vlákná Celion:



CELION 3000 zväčšenie 5000 x



CELION 3000 zväčšenie 10 000 x

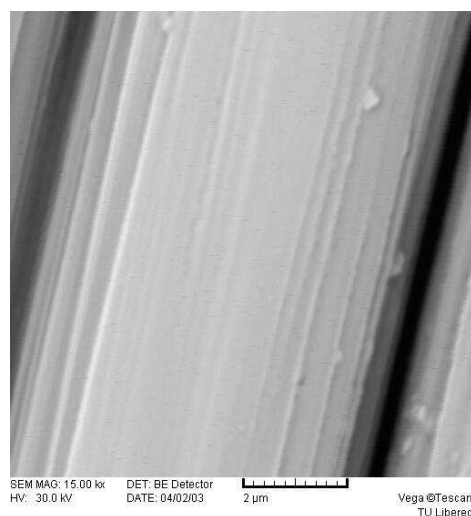
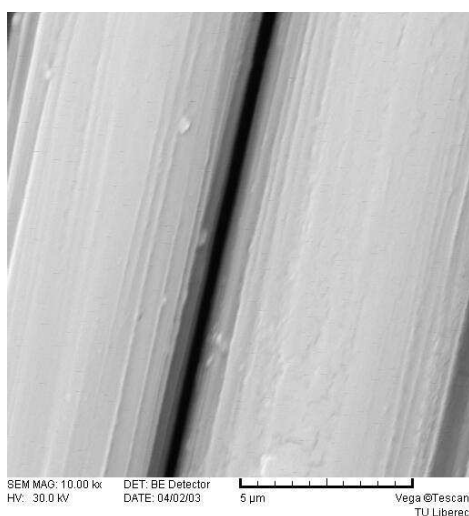


CELION 3000 zväčšenie 15000 x

CELION 6000 zväčšenie 10 000 x

PRÍLOHA 4

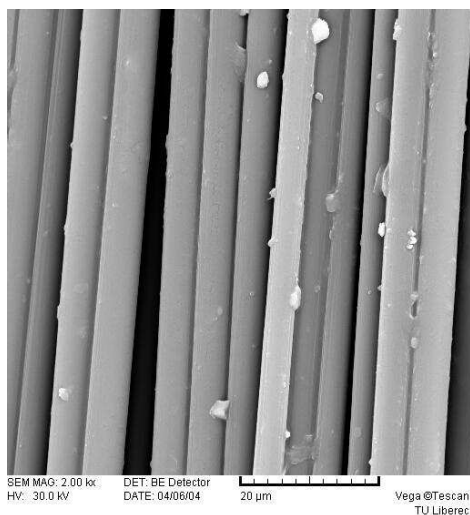
Vlákná Hysol – Grafil:



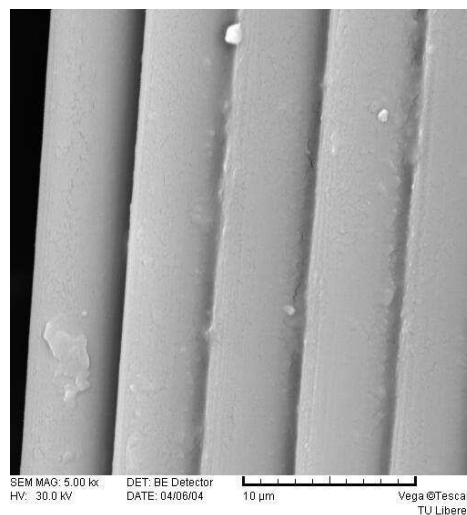
HYSOL – GRAFIL zväčšenie 10 000 x

HYSOL – GRAFIL zväčšenie 15 000 x

Pôvodné vlákna – neočistené, Tenax IMS 5131:



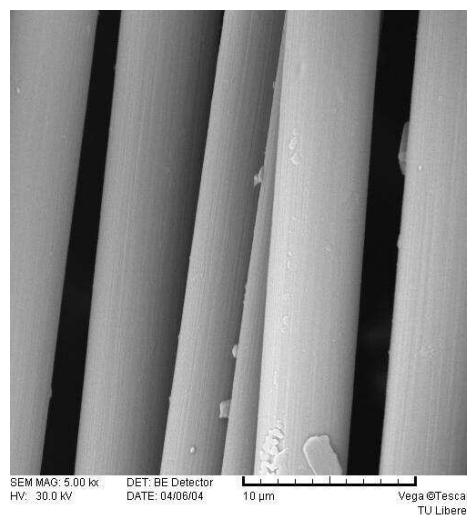
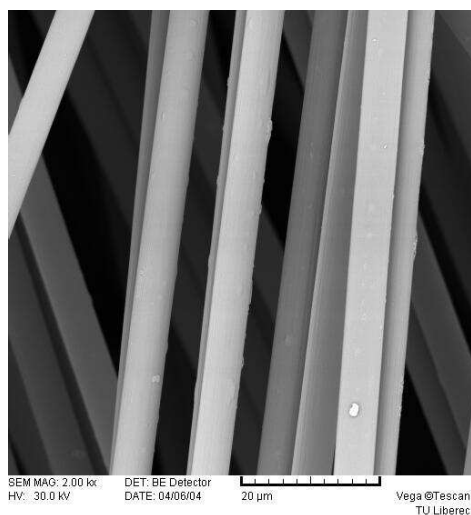
pri zväčšení 2 000 x



pri zväčšení 5 000 x

PRÍLOHA 4

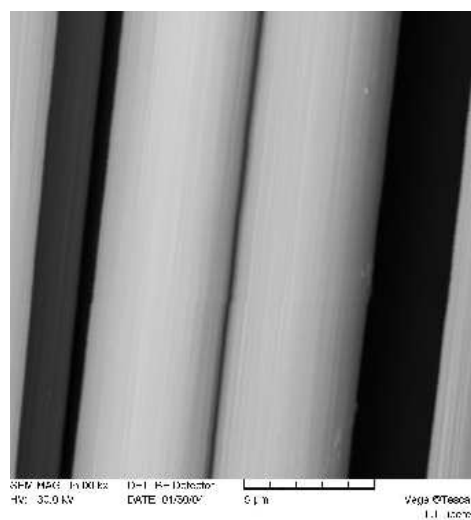
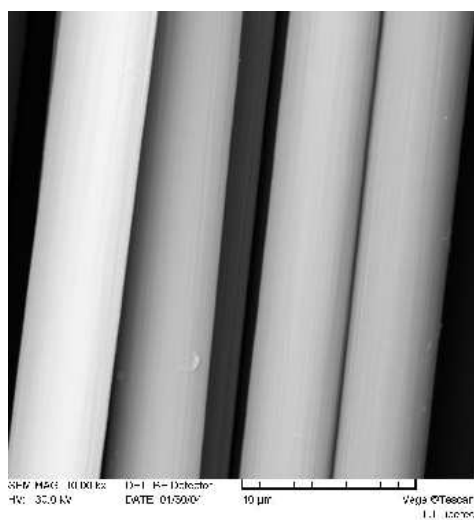
Vlákna Tenax IMS 5161 vyprané v dichlormetane:



pri zväčšení 2 000 x

pri zväčšení 5 000 x

Vlákná Tenax IMS 5161 dodatočne očistené ešte pomocou koncentrovanej kyseliny sírovej:



pri zväčšení 5 000 x

pri zväčšení 10 000 x